



Лекция №3

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- *Термический анализ* представляет собой метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе при программированном изменении температуры как при нагревании так и при охлаждении.
- *Термический анализ (термография)* производится с помощью специальной аппаратуры, и в основном его техническим результатом являются термические кривые – *термограммы (кривые нагревания)*, которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого вещества.

С помощью этого метода обнаруживают тепловую природу, эндо- или экзотермический характер и температурный интервал превращения. Одновременно с проведением термического анализа часто измеряют и регистрируют ряд других параметров образца в зависимости от температуры – размеры, магнитные, оптические, электрические и другие характеристики.

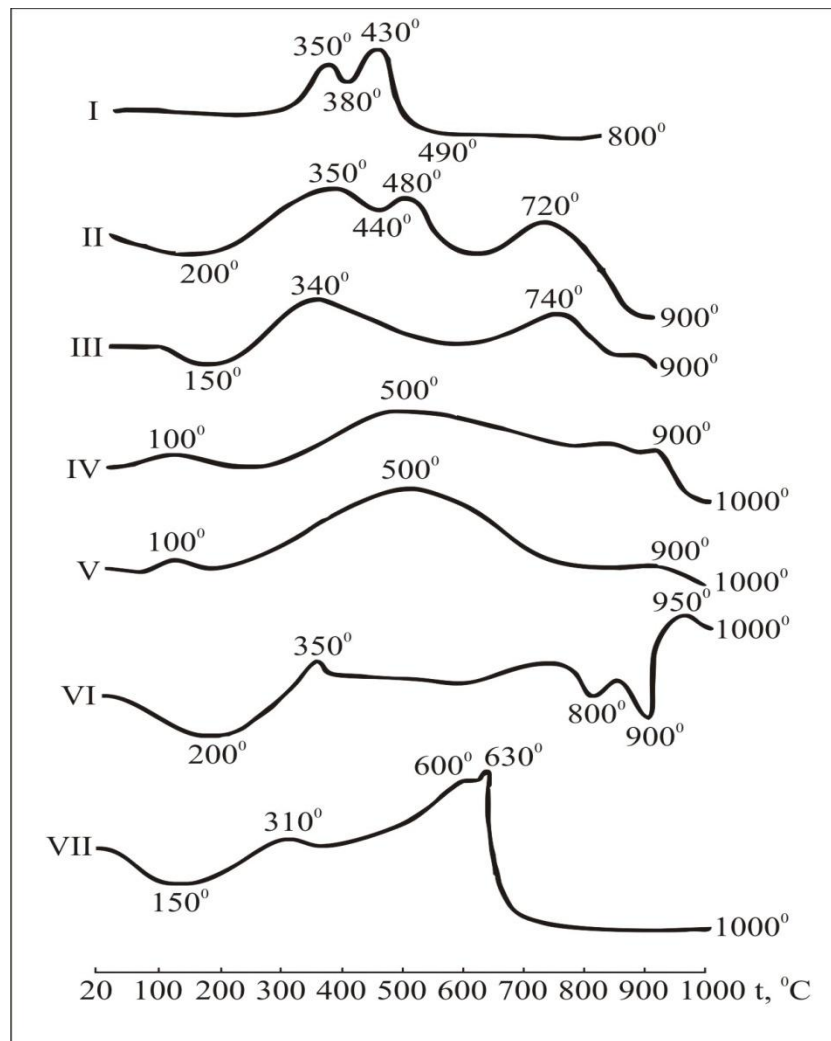
С особым успехом термография применяется при минералого-петрографических исследованиях для диагностирования минералов и установления особенностей их конституции, а также при изучении вещественного состава горных пород и многих видов полезных ископаемых в том числе и радиоактивных руд и минералов. Большим достоинством метода является возможность определения состава тонкодисперсных полиминеральных природных смесей без разделения их на мономинеральные фракции.

Из-за возможности одновременно измерять и регистрировать не только тепловые свойства вещества в процессе его нагревания или охлаждения, но и изменения массы, объема, состава и количества выделяющихся газов, электропроводности, магнитной восприимчивости и т. д. термические методы делятся:

- дифференциальный термический анализ (ДТА)
- термогравиметрия
- термодилатометрия
- термомагнитометрия
- термоволюметрия
- дифференциально сканирующая колориметрия
- эманационный метод.

- Самым распространенным и основным методом термического анализа является *дифференциально-термический анализ (ДТА)*, который позволяет выявлять и исследовать фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения. Метод основан на важнейших свойствах вещества, связанных с его химическим составом и структурой, отображающихся на тепловых изменениях вещества при его нагревании или охлаждении. ДТА основан на регистрации разности температур между исследуемым образцом и термоинертным эталонным материалом в зависимости от температуры или времени при изменении температуры среды по заданной программе.

В результате анализа получается кривая ДТА. При ее графическом изображении разность температуры откладывается по оси ординат, а время t или температура T по оси абсцисс слева направо.



*Термограмма окислов урана:
I–синтетическая двуокись урана;
II–уранинит; III–VII–настуран.*

Геометрические элементы термограммы характеризуют термические эффекты – положение их на термограмме (интервал температур, в которых они протекают), величину (площадь), амплитуду и форму.

Примеры термоактивных минералов:

- с наличием эндоэффектов (слюды, гранаты, амфиболы, тальк, карбонаты);
- с наличием эндо- и экзоэффектов (урановые, фосфаты, каолинит, серпентинит, хлориты);
- с наличием экзоэффектов (окислы, сульфиды);
- термоинертные минералы – (полевые шпаты, оливин, нефелин и др.).

Современный прибор ДТА состоит:

- электрическая печь с программным регулятором температуры
- держатель образца и эталона
- дифференциальная термопара (платиново-платиноиридиевая)
- устройство для регистрации температуры (основанное на разности потенциала)
- усилитель сигнала этой термопары
- регистрирующее устройство (обычно 2-х канальный самопишущий потенциометр)

Прибор ДТА



Современный приборы ДТА

Labsys DTA/DSC и Setsys Evolution DTA/DSC



Диапазон температур

от темп. окруж. среды до 1600 °С
ДСК: от темп. окруж. среды до 1600 °С

от -150 до 2400 °С
ДСК: от -150 до 1600 °С

Лекция №3

РЕНТГЕНО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Рентгено-структурный анализ – анализ структуры вещества с помощью рентгеновских лучей.

Рентгеновские лучи открыты Вильгельмом Конрадом Рентгеном в 1895 г., когда он проводил эксперименты по получению катодных лучей в запаянной разрядной трубке, завернутой в черную бумагу.

Общие свойства рентгеновских лучей:

- рентгеновские лучи не воспринимаются глазом наблюдателя;
- вызывают свечение некоторых веществ;
- действуют на эмульсию фотопластинок;
- вызывают ионизацию газов;
- рентгеновские лучи проходят сквозь тела, не прозрачные для видимого света. Ослабление интенсивности лучей зависит от плотности и природы вещества, лежащего на их пути;
- рентгеновские лучи распространяются прямолинейно;
- в электрическом и магнитном полях лучи не отклоняются, при прохождении через тела лишь частично рассеиваются. Прохождение рентгеновских лучей через вещество сопровождается рассеянием и поглощением. Рассеяние – когерентное и некогерентное. При когерентном – длина волны не изменяется, при некогерентном – возрастает.

Принципиальная возможность анализа определяется соизмеримостью длин волн рентгеновского излучения и размеров атомов, ионов и межатомных расстояний, имеющих порядок 0,1 – 0,3 нм.

Чаще всего этот вид анализа применяется для исследования твёрдых веществ, обладающих кристаллической структурой, где роль строительных единиц выполняют атомы, ионы, молекулы, комплексы и т.д.

- Каждое вещество обладает присущей только ему кристаллической структурой, только для него характерным расположением в пространстве атомов, ионов.
- Именно кристаллическая структура определяет индивидуальность каждого минерального вида или соединения, его строение и всей совокупности физических и химических свойств.
- Например, одинаковый состав минералов пирит и марказит, кальцит и арагонит, но разное относительное расположение в пространстве атомов, ионов приводит к различию кристаллических структур, индивидуализации каждого минерального вида.

Рентгеноструктурный анализ позволяет решать следующие задачи:

- определение кристаллической структуры минерала или синтетической фазы (характеристики элементарной ячейки – определение сингонии, симметрии, межплоскостных расстояний);
- диагностика по структурным параметрам минерала или синтетической фазы.
- изучение изоморфных серий твердых растворов, их полноты и типа (упорядоченности), выявление блочного изоморфизма;
- изучение реального строения минерала как структурного типоморфного признака (реальная симметрия элементарной ячейки; степень упорядоченности кристаллической структуры); наличие различных видов дефектности (напряжений, вакансий, встроек, сверхструктуры); текстурированность минерала, т.е. возникновение преимущественной ориентировки кристаллов.
- оценка степени дисперсности и величины кристаллов порошковых образований;
- изучение устойчивости кристаллической структуры минерала и характера фазовых превращений при различного рода воздействиях – температурных, радиационных и т.п.
- фазовый качественный анализ с диагностикой фаз и количественный с оценкой содержания фазовых компонентов;
- изучение рентгеноаморфных и аморфных фаз.

- В последнее время все шире внедряются методы регистрации рентгеновского излучения с помощью счетчиков, что позволило разработать и осуществить серийный выпуск наиболее совершенной рентгеновской аппаратуры – рентгеновских дифрактометров с автоматической регистрацией картины рентгеновского рассеяния.
- Созданы автоматические дифрактометры с программным управлением. Современные дифрактометры высокого качества производят в России под маркой ДРОН-7



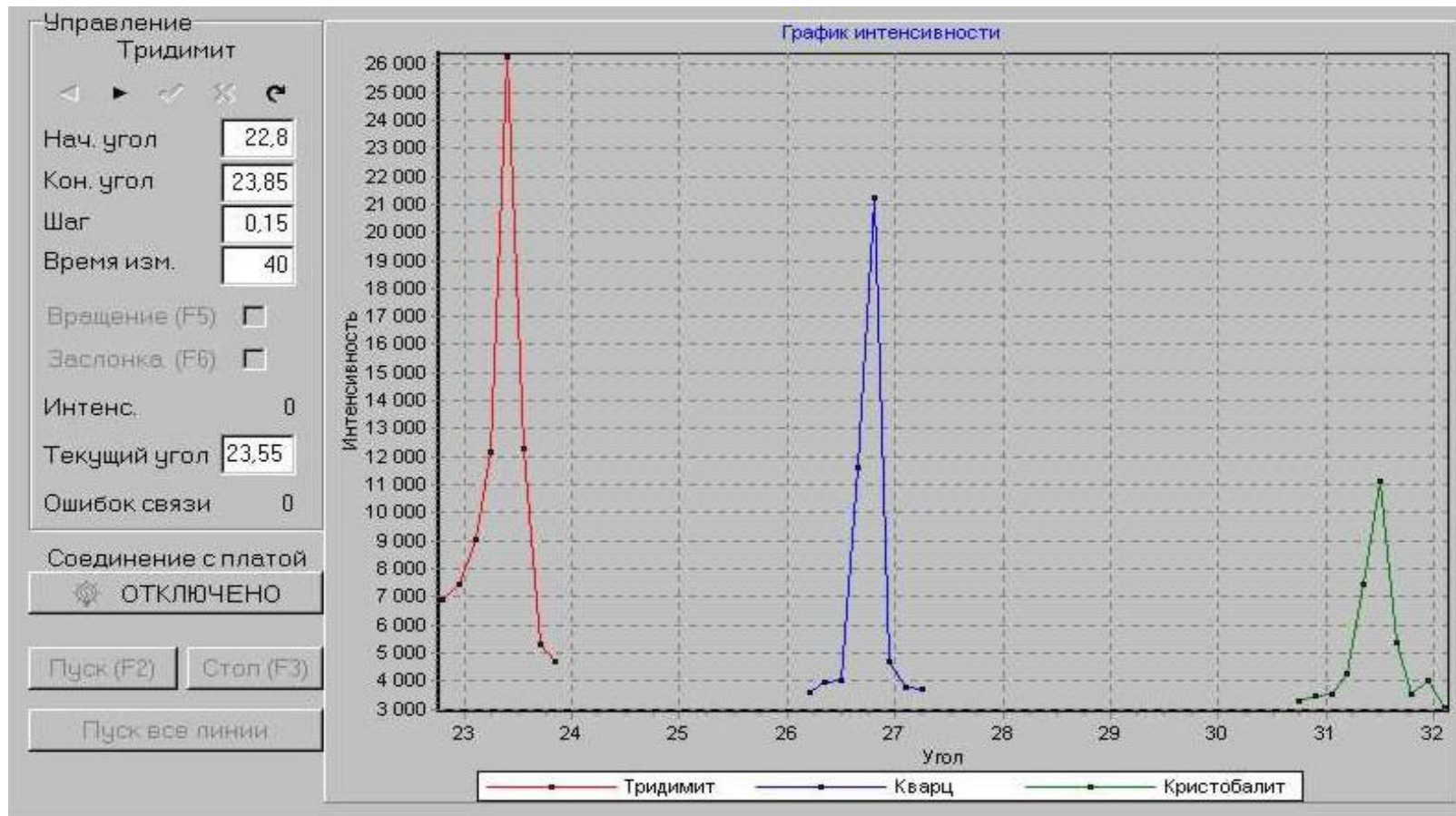
Дифрактометр ДРОН-7

- Явление взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллами можно рассматривать как их отражение атомными плоскостями и интерференцию отраженных лучей.
- Лучи, отраженные атомными плоскостями, интерферируя ослабляют или усиливают друг друга.
- Отражённое излучение с максимальной интенсивностью наблюдается под определёнными углами к плоскости кристалла: под углами, обеспеченными разностью хода лучей, отражённых смежными параллельными атомными плоскостями, равной целому числу длин волн первичного рентгеновского излучения.

- Предполагается, что рентгеновское излучение рентгеновской трубки монохроматическое, зная длину волны, экспериментально измерив углы отражения, определяют расстояние между параллельными плоскостями, имеющимися в данной кристаллической структуре.
- Кристаллическая структура характеризуется набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Отражение рентгеновских лучей от этих плоскостей, т.е. расстояний между параллельными атомными плоскостями. Чем сложнее кристаллическая структура минерала, тем больше число плоскостей со своим межплоскостным расстоянием можно проследить в ней.

- Предварительно образец тщательно растирают в агатовой ступке; полученный порошок прессуют в столбик диаметром 0,5–1,0 мм и высотой 7–10 мм. Столбик укрепляют на препаратодержателе рентгеновской камеры и тщательно центрируют.
- В порошковом образце содержится множество мельчайших кристалликов с различной ориентировкой. Среди них всегда есть такие, которые расположены под определенными углами к рентгеновскому лучу и, следовательно, дают отражение. Чтобы количество таких кристалликов было еще больше, дно камеры с препаратодержателем и образцом во время съемки вращается.

В результате съемки получается порошковая рентгенограмма. Минералы по рентгенограмма определяют путем сравнения с дебаеграммами эталонных образцов.



Дифрактограмма полученная на установке ДРОН