

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ
НЕПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ТОВАРОВ»**

Изучаемая тема / Наименование лабораторной работы	Кол-во часов
Обработка результатов измерений, методы оценки точности методик Лабораторная работа №1 «Изучение основных методов обработки результатов измерений и исследований»;	4
Отбор и подготовка пробы к анализу. Лабораторная работа №2 «Изучение методов проведения пробоподготовки образцов непродовольственных товаров»;	4
Титриметрический анализ Лабораторная работа №3 «Определение содержания фторидов в зубных пастах титриметрическим методом»;	4
Электрохимические методы анализа. Лабораторная работа №4 «Определение содержания токсичных металлов в вытяжках текстильных материалов методом инверсионной вольтамперометрии»;	4
Хроматографические методы анализа	—
Радиометрический анализ и радиационный контроль Лабораторная работа №5 «Определение содержания калия в удобрениях по его естественной радиоактивности с помощью прибора РКС-107»;	4
Оптические методы исследования Лабораторная работа №6 «Определение содержания ацетона в воде рефрактометрическим методом»;	4
Лабораторная работа №7 «Определение содержания сухих веществ в клеях методом рефрактометрии»;	4
Лабораторная работа №8 «Определение содержания марганца в сталях фотометрическим методом»;	4
Лабораторная работа №9 «Определение содержания вольфрама в высокотвердых сплавах и быстрорежущих сталях методом спектрофотометрии»;	4
ИТОГО за 4 семестр:	36
Спектроскопические методы исследования Лабораторная работа №10 «Устройство атомно-абсорбционных спектрометров и порядок проведения элементного анализа атомно-абсорбционным методом»;	4
Лабораторная работа №11 «Устройство рентгеновских дифрактометров и порядок расшифровки рентгенограмм»;	4
Микроскопические методы исследования Лабораторная работа №12 «Определение линейных размеров объектов с помощью микроскопа»;	4
Лабораторная работа №13 «Применение оптического микроскопа для изучения макро- и микростроения различных материалов»;	4
Термический анализ Лабораторная работа №14 «Изучение установок для термического анализа. Расшифровка термограмм, определение энергии активации термодеструкции»;	4
Физические методы исследования Лабораторная работа №15 «Определение линейного коэффициента температурного расширения керамики»;	4
Лабораторная работа №16 «Измерение диэлектрических характеристик органических растворителей»;	4
Лабораторная работа №17 «Измерение удельного сопротивления металлических сплавов четырехзондовым методом»;	4
Электрические исследования неэлектрических величин Лабораторная работа №18 «Определение характеристик термоэлектрического	4

преобразователя»; Лабораторная работа №19 «Определение температуры плавления оловянно-свинцовых припоев»;	4
Механические испытания материалов	
Лабораторная работа №20 «Определение модуля поперечной упругости древесных материалов при испытаниях на изгиб»;	4
Лабораторная работа №21 «Определение влажностного расширения керамики».	4
ИТОГО за 5 семестр:	48
ИТОГО:	84

ПРИМЕР ОПИСАНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ НЕПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ТОВАРОВ»

Лабораторная работа №11 «УСТРОЙСТВО РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКТОМЕТРОВ И ПОРЯДОК РАСШИФРОВКИ РЕНТГЕНОГРАММ»

Цель работы: *изучить метод рентгенофазового анализа, устройство и принцип работы рентгеновских дифрактометров, освоить порядок расшифровки рентгенограмм.*

Рентгенография, основанная на отражении кристаллическими веществами рентгеновских лучей, включает два основных метода анализа:

– рентгенофазовый анализ, задача которого состоит в идентификации кристаллических веществ (фаз), входящих в состав анализируемого материала, определении размеров частиц и степени микроискажений кристаллической решетки;

– рентгеноструктурный анализ, задача которого состоит в нахождении точных позиций атомов в кристаллической решетке.

Рентгенофазовый анализ (РФА) – наиболее универсальный метод исследования кристаллических материалов, позволяющий определять минералогический состав природных и искусственных минеральных материалов (глин, известняков, керамики, цементного клинкера, шлаков, цементного камня, и т.д.), исследовать процессы структурообразования и разложения минеральных материалов, явления полиморфизма.

В основе РФА лежит явление дифракции рентгеновских лучей кристаллами. Атомы кристалла, образующие пространственную кристаллическую решетку, могут быть одновременно отнесены к огромному числу систем кристаллических плоскостей. Каждая такая система характеризуется строго определенным межплоскостным расстоянием. Длины волн рентгеновского излучения, используемые в РФА, составляют $0,5 - 2 \text{ \AA}$, и по порядку величины сравнимы с расстояниями между атомами. Благодаря этому, при взаимодействии рентгеновских лучей с кристаллической решеткой, возникает интерференция, а поскольку в кристалле атомы располагаются регулярно, возникает четкая дифракционная картина. По виду дифракционной картины можно идентифицировать кристалл.

При попадании пучка рентгеновских лучей на грань кристалла, четкая дифракционная картина наблюдается не всегда. В отличие от видимых лучей, которые отражаются от поверхности при любом угле падения, рентгеновский луч с длиной волны λ «зеркально» отражается параллельными кристаллическими плоскостями только под строго определенными углами, под другими же углами имеет место погасание. Рентгеновские лучи проникают вглубь кристалла, и отражение происходит не только от поверхности, но и от нижележащих плоскостей. Путь, пройденный лучом, отраженным от каждой последующей кристаллической плоскости (рис. 7.1), больше, чем путь, пройденный лучом, отраженным от предыдущей, на величину $2 \cdot d \cdot \sin \theta$ (эта величина называется разностью хода лучей). Четкая дифракционная картина будет наблюдаться в том случае, если разность хода лучей равна или кратна длине волны излучения. Связь длины волны λ и угла скольжения луча θ относительно плоскостей с межплоскостными расстояниями d определяется уравнением Вульфа – Брэггов:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (7.1)$$

где $n = 1, 2, 3 \dots$ – порядок отражения (при расчетах его принимают равным 1).

Каждое кристаллическое вещество (фаза) имеет не одно, а целый набор характерных для него межплоскостных расстояний в различных направлениях. Этот набор является своеобразным «паспортом», по которому можно идентифицировать кристаллическую фазу. Рассчитать межплоскостные расстояния можно из уравнения (7.1), записав рентгеновскую дифрактограмму (рентгенограмму) анализируемого материала и определив по ней углы θ .

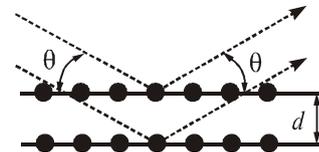


Рис. 7.1.

Отраженное излучение имеет максимальную амплитуду, если разность хода лучей равна целому числу длин волн. Максимумы могут наблюдаться при различных углах θ для различных значений d . При рентгенодифракционном исследовании поликристаллов регистрируют несколько десятков наиболее сильных максимумов (линий), соответствующих атомным плоскостям с наибольшей отражательной способностью. Таким образом, любому кристаллическому материалу соответствует определенная совокупность пар значений d и интенсивностей I дифракционных линий (максимумов). Чем больше линий в дифракционном спектре и чем точнее определены их положения, тем более однозначным является «паспорт» фазы.

Прибор для записи рентгенограмм в общем случае должен иметь источник рентгеновского излучения и устройство для регистрации отраженных рентгеновских лучей. В качестве источников излучения применяют рентгеновские электронные трубки, состоящие из катода и анода. Катод служит для эмиссии электронов и представляет собой нагреваемую металлическую спираль. Электроны, эмитированные из катода, ускоренные до высоких энергий, бомбардируют холодный анод, который генерирует характеристическое рентгеновское излучение. Длина волны рентгеновских лучей зависит от материала анода. Например, для медного анода она составляет 0,1540598 нм, а для анода из хрома 0,228962 нм. Рентгеновские лучи выходят из трубки, проникая через окошко из металла, выполняющее роль фильтра, затем падают на анализируемый образец. Фильтр, представляющий собой тонкую металлическую фольгу (обычно из металла с порядковым номером на единицу меньше порядкового номера металла анода), позволяет выделить наиболее интенсивную линию излучения (используют К-серии) путем поглощения других. Например, при использовании Cu – анода применяют Ni – фильтр толщиной ~0,021 мм с коэффициентом пропускания K_{α} - линии, равным 0,4. Регистрация отраженных рентгеновских лучей производится с помощью счетчиков квантов рентгеновского излучения.

В дифрактометрах применяют методы записи, когда дифрактограмма регистрируется последовательно во времени с помощью гониометров, которые включают в себя держатель плоского образца, держатель счетчика, устройство для вращения образца и счетчика с соотношением угловых скоростей 1:2, устройство для измерения углов поворота счетчика.

Схема дифрактометрической записи приведена на рис. 7.2.

Образец 1 располагается в центре окружности, на которой расположена рентгеновская трубка 2 и по которой движется счетчик 3. Образец и счетчик вращаются таким образом, чтобы изменить угол θ от минимального до максимального значения (при этом счетчик вращается в два раза быстрее образца). Образец поворачивается вокруг своей оси, благодаря чему угол падения рентгеновских лучей изменяется во времени. При некоторых значениях θ выполняется соотношение Вульфа-Брэггов, и происходит отражение рентгеновских лучей от образца. Кванты отраженного луча формируют в счетчике импульсы тока, которые преобразуются в импульсы напряжения и подаются на самопишущий прибор. На диаграммной ленте записывается интенсивность импульсов в зависимости от угла поворота счетчика.

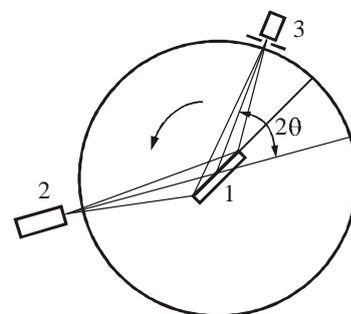


Рис. 7.2.

Расшифровку рентгенограмм осуществляют в следующей последовательности:

1. Фиксируют и нумеруют пики, через основания пиков проводят базисные линии.

2. Для каждого пика определяют угол $2\cdot\theta$ (с точностью до $0,01^\circ$). Если вершина пика лежит между отметками углов, то доли градусов находят, измерив в миллиметрах расстояние между двумя соседними отметками углов и расстояние от какой-либо отметки угла до положения вершины пика. Например (рис. 7.3), вершина пика находится между 43° и 44° . Следовательно, угол $2\cdot\theta$ содержит 43 полных градуса. Доля градуса рассчитывается из пропорции отрезков. Угол $2\cdot\theta$, соответствующий данному пику, равен $43^\circ + x^\circ$.

3. Для каждого пика, зная угол поворота счетчика $2\cdot\theta$, находят угол отражения θ .

4. Для каждого пика определяют относительную интенсивность: определяют площадь пика над уровнем фона (рис. 7.4), площадь максимального пика принимают за 100, а интенсивности остальных пиков определяют по соотношению $S/S_{\max}\cdot 100$. Площадь пика можно рассчитать следующим образом:

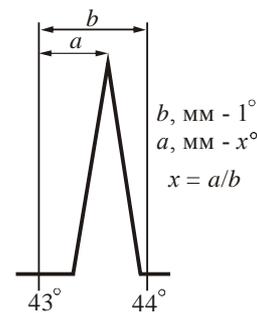


Рис. 7.3.

$S = h \cdot L$, где h – высота пика; L – ширина пика на высоте $h/2$.

Если требуемая точность оценки интенсивности не высока, можно для расчетов использовать значения h (измеряют высоту пика от базисной линии до вершины, затем находят относительную интенсивность $I_{отн}$, приняв за 100 интенсивность самого высокого пика I_{max}).

5. Для каждого пика по значениям угла θ , по уравнению (7.1) рассчитывают межплоскостное расстояние d с точностью до 0,0001 нм.

6. Полученные значения d и $I_{отн}$ сопоставляют с эталонными рентгенограммами из картотеки JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). В картотеке для отдельных химических соединений имеются карточки, в которых приведены данные о значениях d , интенсивности, индексы Миллера для соответствующих d и другая информация. Присутствие той или иной фазы определяют по наличию пиков, близких к эталонным.

7. Идентификацию каждой фазы начинают с пиков наибольшей интенсивности: сравнивают d максимального пика на рентгенограмме с межплоскостным расстоянием наибольшего табличного. Если они совпадают полностью или отличаются незначительно, то продолжают сравнение менее интенсивных пиков. Если на рентгенограмме выявлено 3–5 пиков, принадлежащих одному веществу (фазе), значит можно утверждать, что данное вещество (фаза) присутствует в материале. При отсутствии наиболее интенсивных пиков, особенно с интенсивностью 100, но совпадении прочих, наличия такой фазы нет.

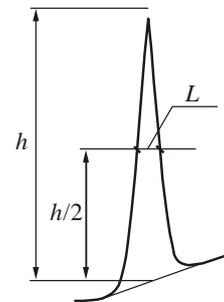


Рис. 7.4.

Порядок выполнения работы.

1. Изучить рентгенограмму кристаллической фазы. Определить углы положения максимумов дифракционных пиков 2θ и θ .
2. Рассчитать значения межплоскостных расстояний d (нм) для всех пиков с точностью до 0,0001 нм (по формуле 7.1, где значение длины волны рентгеновского излучения для $\text{Cu}_{K\alpha}$ – линии $\lambda = 0,1540598$ нм).
4. Рассчитать интенсивности пиков I (отн. ед.). Интенсивность самого высокого пика I_{max} принять за 100 и рассчитать относительные интенсивности $I_{отн}$ остальных пиков ($I_{отн} = (I/I_{max}) \cdot 100\%$). Результаты занести в таблицу.

№ пика	Угол 2θ , град.	Угол θ , град.	Межплоскостное расстояние d , нм	Интенсивность пика I , отн.ед.	Относительная интенсивность, $I_{отн}$

5. Идентифицировать кристаллическую фазу сравнением полученных значений d и $I_{отн}$ с данными из картотеки JCPDS, приведенными в приложении.
6. Оформить выводы к работе.