

ХИМИЯ

Л. Г. БЕРГ и И. С. РАССОНСКАЯ

СКОРОСТНОЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 21 IV 1950)

Применение термографии для фазовой характеристики горных пород, руд, солей известно давно. Однако еще более широкому распространению этого метода препятствует необходимость пользоваться обычно употребляемыми навесками, порядка 2—3 г. Между тем, при изучении новых месторождений количества обнаруживаемых минералов часто бывают так незначительны, что отбирать их для исследований приходится под микроскопом, вследствие чего на анализ могут быть выделены лишь очень малые навески. То же следует сказать и об исследовании редких и рассеянных элементов и различных синтезированных препаратов.

Кроме того, затрата 2—3 часов на получение одной термограммы препятствует применению этого метода при массовых анализах. Наконец, регулировка скорости нагрева печей очень удорожает термографическую установку, а необходимость охлаждения печей после каждого нагрева очень задерживает термографические исследования.

Все это заставило нас заняться вопросом применения термографии с большими скоростями нагрева для навесок порядка десятков миллиграмм. Теоретически большая скорость нагрева при малых навесках вполне целесообразна, так как в единицу времени во время эффекта будут выделяться или поглощаться достаточные количества тепла.

Нагрев осуществлялся нами следующим образом. Навески испытуемого вещества от 20 до 100 мг и эталона (окиси алюминия), примерно в таких же количествах, помещались в маленькие кварцевые пробирки диаметром около 3 мм. Эти пробирки вставлялись в небольшой металлический блок с крышками, подвешенный на штативе.

Блок с навесками и вставленными в них термопарами (Pt—Pt/Rh диаметром 0,2 мм) опускался в предварительно нагретую печь. Прямолинейность записи нагревания достигалась только в том случае, если температура печи по крайней мере на 300° превышала конечную температуру нагрева. При более низкой температуре печи скорость нагрева со временем быстро уменьшалась.

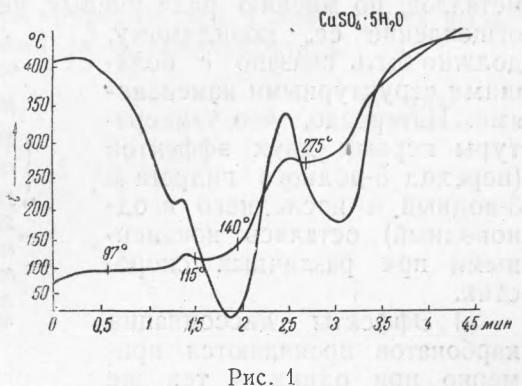


Рис. 1

Для сопоставления температур и характера эффектов, фиксируемых при нагреве со скоростью 80—100°/мин. и 3—6°/мин., получен ряд термограмм индивидуальных веществ и минералов. Были исследованы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , нафталин, доломит, магнезит, глина (см. рис. 1, 2, 3).

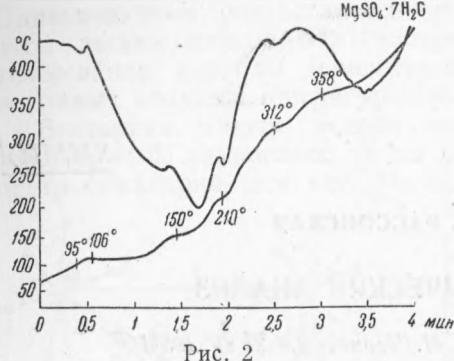


Рис. 2

температуры некоторых (80—100°/мин.) оказываются завышенными, доходящими до 35°, замечено для перехода  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в безводную соль.

Однако последняя молекула воды у сульфатов двухвалентных металлов, по мнению ряда ученых, не является кристаллогидратной и отщепление ее, повидимому, должно быть связано с большими структурными изменениями. Интересно, что температуры первых двух эффектов (переход 5-водного гидрата в 3-водный и последнего в одноводный) остались неизменными при различных скоростях.

б) Эффекты диссоциации карбонатов проявляются примерно при одних и тех же температурах, независимо от скорости нагрева. Исключением является доломит, температура первого эффекта которого вместо обычных 740—750° оказывается при больших скоростях значительно выше (около 800°). Однако это вполне закономерно, так как первый эффект у доломита отвечает распаду его на карбонаты  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  с последующей немедленной диссоциацией  $\text{MgCO}_3$ , причем распад даже при малых скоростях нагрева происходит с явно выраженным перегревом и наблюдается на термограммах при температурах от 720 до 800°.

г) Температуры полиморфных превращений остаются неизменными при различных скоростях нагрева ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Исключением оказалось превращение II рода для натриевой селитры. При быстром нагреве (100°/мин.) этот эффект совершенно не обнаружен на термограмме.

Проведенное сравнение показало незначительное отклонение температур и неизменность общего вида кривых. Это позволило сделать заключение о пригодности данного метода для фазовой характеристики горных пород. В подтверждение этого следовало получить еще несколько термограмм смесей, чтобы установить возможность выявления отдельных фаз.

Сопоставление полученных результатов показало следующее:

а) Эффекты плавления и кипения выявляются при одних и тех же температурах независимо от скорости нагрева и дают хорошо выраженные горизонтальные площадки.

б) Для процессов дегидратации общий характер кривых остается неизменным и типичным для той или иной соли, несмотря на то, что

эффектов при больших скоростях (80—100°/мин.) оказываются завышенными. Наибольшее отклонение, доходящее до 35°, замечено для перехода  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в безводную соль.

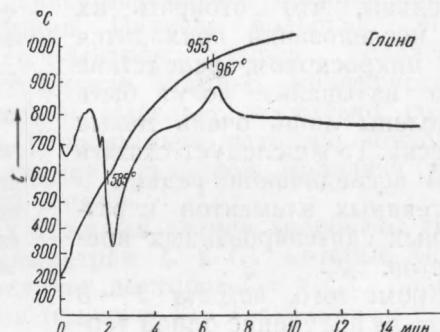


Рис. 3

Были взяты смеси доломита с магнезитом, гидроокиси магния с основным карбонатом магния и некоторые осадки, полученные испарением синтетических растворов (см. рис. 4).

Несмотря на немногочисленность последних опытов, можно считать, что:

1) предлагаемый экспресс-метод фазового анализа может быть использован для качественной характеристики горных пород, руд и природных солей.

2) Оптимальная величина навески составляет 30—80 мг.

3) Регулировка скорости нагрева может быть осуществлена изменением массы блока.

Достоинствами метода являются:

1) быстрота исследования (3—10 мин.),

2) малые количества испытуемого вещества (20—100 мг),

3) простое регулирование скорости нагрева,

4) дешевизна анализа.

Это делает возможным широкое применение термографии для массовых анализов пород как при бурении, так и при горных выработках для быстрой характеристики их фазового состава.

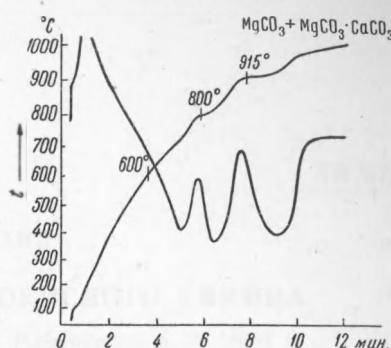


Рис. 4

Поступило  
19 IV 1950