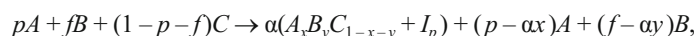


УДК 544.013/014:544.016

МЕТОД СОПРОВОЖДАЮЩЕГО СИГНАЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ

© Б. Г. Головкин¹*Статья поступила 20 октября 2015 г.*

Предложен метод определения химического состава многокомпонентных фаз в равновесных твердофазных смесях без выделения их в чистом виде, основанный на зависимости какого-либо интенсивного или экстенсивного свойства системы (сопровождающего сигнала, интенсивностей рефлексов, линий КР- и ИК-спектров, тепловых эффектов и др.) от состава пробных образцов. Так, для определения состава неизвестной фазы $X (A_x B_y C_z)$, где $0 \leq x < y, z, x + y + z \leq 1$, а $z = 1 - x - y$ трехкомпонентной системы достаточно приготовить равновесные образцы $P (A_p B_f C_{1-p-f})$, $Q (A_q B_g C_{1-q-g})$ и $R (A_r B_h C_{1-r-h})$. Интенсивность сигнала, сопровождающего реакцию в образце P



составит $I_p = \alpha I$. Из уравнений реакций в образцах Q и R следуют выражения для I_q и I_r . Решение системы полученных уравнений позволяет найти искомые величины x, y, z . Соответственно, для n -компонентных систем необходимо приготовить n образцов, измерить для каждого интенсивность сопровождающего сигнала и провести аналогичные вычисления.

Ключевые слова: фазовый анализ; многокомпонентные системы; метод сопровождающего сигнала.

Синтез новых соединений, изучение фазовых равновесий, представление их фазовыми диаграммами, позволяющими проводить анализ системы и принимать решения [1], — важная задача химических исследований.

Известны методы определения состава и количества фаз (без выделения их в чистом виде) в двухкомпонентных системах путем синтеза 2–3 пробных образцов [2–9], основанные на изменении интенсивных или экстенсивных свойств реакционной смеси (интенсивности рефлексов на дифрактограммах, мас-

¹ Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: gbg1940@mail.ru

сы образца, плотности, линий КР-спектров, теплового эффекта и др.).

Цель работы — разработать метод определения состава искомой фазы (без ее выделения в чистом виде) в системах с любым числом компонентов.

В отличие от инструментальных и классических методов аналитической химии метод сопровождающего сигнала позволяет определять химический состав многокомпонентной фазы, в том числе в смесях, для которых на момент определения отсутствует какой-либо способ получить эту фазу в чистом виде.

Рассмотрим трехкомпонентную систему, когда искомая фаза X равновесна с тремя другими фазами системы A , B и C . Это устанавливают, например, качественным рентгенофазовым методом анализа (РФА) пробных составов, специально приготовленных по выбранной технологии. В результате фиксируют три различные фигуративные области ABX , ACX и BCX , в каждой из которых отсутствует одна из фаз — C , B или A соответственно.

Химические соединения можно рассматривать как сложные компоненты, если они не диссоциируют на составные части в исследуемых условиях. Поэтому равновесные фазы A , B и C следует считать сложными компонентами изучаемой системы, а формулу фазы X можно представить как $A_xB_yC_z$, где $0 \leq x, y, z$, $x + y + z \leq 1$, а

$$z = 1 - x - y. \quad (1)$$

По той же технологии (как для пробных составов) готовят три рабочих образца P ($A_pB_fC_{1-p-f}$), Q ($A_qB_gC_{1-q-g}$) и R ($A_rB_hC_{1-r-h}$) (сумма значений индексов, так же как и у фазы X , нормирована к единице). В образце P методом РФА определяют присутствие новой фазы X и исходных компонентов A и B :

$$pA + fB + (1 - p - f)C \rightarrow \alpha(A_xB_yC_{1-x-y} + I) + (p - \alpha x)A + (f - \alpha y)B, \quad (2)$$

где α — степень полноты реакции; I — интенсивность сигнала (дифракционного, эллипсометрического максимумов, линий различных спектров, тепловых эффектов и др.), сопровождающего процесс образования чистой фазы X .

Из выражения (2) видно, что при синтезе образца P интенсивность сопровождающего сигнала

$$I_p = \alpha I. \quad (3)$$

Для оценки коэффициента α составим уравнение баланса для C :

$$1 - p - f = \alpha(1 - x - y). \quad (4)$$

Откуда

$$\alpha = \frac{1 - p - f}{1 - x - y}. \quad (5)$$

Подставив значение α из (5) в равенство (3), получим

$$I_p = \frac{1 - p - f}{1 - x - y} I. \quad (6)$$

Аналогично, для Q и R имеем:

$$qA + gB + (1 - q - g)C \rightarrow \beta(A_xB_yC_{1-x-y} + I) + (q - \beta x)A + [1 - q - g - \beta(1 - x - y)]C, \quad (7)$$

$$rA + hB + (1 - r - h)C \rightarrow \gamma(A_xB_yC_{1-x-y} + I) + (h - \gamma y)B + [1 - r - h - \gamma(1 - x - y)]C. \quad (8)$$

Интенсивности сопровождающих сигналов соответственно составляют:

$$I_q = \beta I, \quad (9)$$

$$I_r = \gamma I. \quad (10)$$

Из уравнений баланса типа (4) для B и A , получаемых из равенств (7) и (8), находим:

$$\beta = g/y, \quad (11)$$

$$\gamma = r/x. \quad (12)$$

Подставив (11), (12) в равенства (9), (10), получим:

$$I_q = \frac{g}{y} I, \quad (13)$$

$$I_r = \frac{r}{x} I. \quad (14)$$

Решив систему уравнений (1), (6), (13), (14), найдем искомые величины:

$$x = \frac{rI_pI_q}{(1 - p - f)I_qI_r + rI_pI_q + gI_pI_r}, \quad (15)$$

$$y = \frac{gI_pI_r}{(1 - p - f)I_qI_r + rI_pI_q + kI_pI_r}, \quad (16)$$

$$z = \frac{(1 - p - f)I_qI_r}{(1 - p - f)I_qI_r + rI_pI_q + gI_pI_r}, \quad (17)$$

$$I = \frac{I_pI_qI_r}{(1 - p - f)I_qI_r + rI_pI_q + gI_pI_r}. \quad (18)$$

Формула (18) также позволяет количественно оценить соответствующее свойство искомой фазы (например, энтальпию образования, содержание кислорода и др.) без выделения ее в чистом виде. Для этого достаточно выбрать в качестве сигнала I тепловой эффект реакции образования искомой фазы ($I_i = \Delta H_i$) или изменения массы за счет выделяющегося при реакции кислорода (или другого газа) реакционной сме-

си ($I_i = \Delta m_i$). Тогда энтальпия образования и изменение массы смеси могут быть найдены по формулам

$$\Delta H = k_H I, \quad (19)$$

$$\Delta m = k_m I, \quad (20)$$

где k_H и k_m — константы прибора (находят путем определения соответствующих характеристик с использованием известных веществ). В случае применения рентгенографических [2–4] и гравиметрических [5] методов $k_m = 1$.

В многокомпонентных системах ($n > 3$), когда искомая фаза равновесна не более чем с n другими фазами системы, задача решается аналогичным образом. Приготавливают n рабочих образцов в соответствии с уравнениями типа (2), (7), (8), определяют интенсивности сопровождающих сигналов, составляют систему соответствующих уравнений для нахождения неизвестных значений индексов в формуле для состава искомой фазы типа (1), (6), (13), (14). Решив систему, находят выражения для индексов, вычисляют их значения и получают формулу искомой фазы.

В общем случае искомая n -компонентная фаза может быть равновесна более чем с n другими фазами системы. Тем не менее для определения ее состава достаточно провести анализ всего n образцов.

Рассмотрим решение такой задачи на примере тройной системы $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ [10].

Искомая фаза X ($A_x B_y C_z D_t$, где $0 \leq x, y, z, t$, $x + y + z + t \leq 1$, а

$$t = 1 - x - y - z) \text{ —} \quad (21)$$

$\text{Ba}_3\text{TiV}_4\text{O}_{15}$, — равновесна с фазами A (BaV_2O_6), B (TiO_2), C ($\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$) и D ($\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$). При анализе пробных образцов методом РФА определены четыре области фазовых равновесий: $A - B - X$, $B - C - X$, $C - D - X$ и $D - X - A$. Чтобы найти состав фазы X , приготовим три рабочих образца: P ($A_p B_a C_e D_{1-p-a-e}$), Q ($A_q B_b C_f D_{1-q-b-f}$) и R ($A_r B_c C_g D_{1-r-c-g}$) (суммы значений индексов так же, как и у фазы X , нормированы к единице) и определим интенсивности сопровождающих сигналов I_p, I_q, I_r соответственно.

В образце P методом РФА фиксируем фазу X и исходные компоненты A и B :

$$\begin{aligned} pA + aB + eC + (1 - p - a - e)D \rightarrow \\ \rightarrow \alpha(A_x B_y C_z D_t + I) + (p - \alpha x)A + (a - \alpha y)B. \end{aligned} \quad (22)$$

Видно, что интенсивность сопровождающего сигнала I_p будет определяться равенством (3). Из уравнений баланса имеем:

$$e = \alpha z, \quad (23)$$

$$1 - p - a - e = \alpha(1 - x - y - z). \quad (24)$$

Из комбинации равенств (3), (23) и (24) найдем

$$z = \frac{eI}{I_p}, \quad (25)$$

$$t = 1 - x - y - z = \frac{(1 - p - a - e)I}{I_p}. \quad (26)$$

Аналогично для Q и R имеем:

$$\begin{aligned} qA + bB + fC + (1 - q - b - f)D \rightarrow \beta(A_x B_y C_z D_t + I) + \\ + (q - \beta x)A + (1 - q - b - f - \beta t)D, \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} rA + cB + gC + (1 - r - c - g)D \rightarrow \gamma(A_x B_y C_z D_t + I) + \\ + (r - \gamma x)A + (c - \gamma y)B. \end{aligned} \quad (28)$$

Из уравнений баланса для A и D и A и B с учетом (21) получим выражения для искоемых неизвестных:

$$x = \frac{qI}{I_q}, \quad (29)$$

$$1 - x - y - z = \frac{(1 - q - b - f)I}{I_q}, \quad (30)$$

$$x = \frac{rI}{I_r}, \quad (31)$$

$$y = \frac{cI}{I_r}. \quad (32)$$

Для решения системы уравнений (21), (25), (26), (29) – (32) запишем (21) в виде:

$$1 = x + y + z + t. \quad (33)$$

В равенство (33) подставим значения x из (29), y из (32), z из (25) и t из (26). После простых преобразований получим

$$I = \frac{I_p I_q I_r}{q I_p I_r + c I_p I_q + (1 - p - a) I_q I_r}. \quad (34)$$

Подставив значение I в уравнения (29), (32), (25) и (26), находим:

$$x = \frac{q I_p I_r}{q I_p I_r + c I_p I_q + (1 - p - a) I_q I_r}, \quad (35)$$

$$y = \frac{c I_p I_q}{q I_p I_r + c I_p I_q + (1 - p - a) I_q I_r}, \quad (36)$$

$$z = \frac{e I_q I_r}{q I_p I_r + c I_p I_q + (1 - p - a) I_q I_r}, \quad (37)$$

$$t = \frac{(1 - p - a - e) I_q I_r}{q I_p I_r + c I_p I_q + (1 - p - a) I_q I_r}. \quad (38)$$

Таким образом, состав искомой фазы может быть представлен формулой:



где значения индексов определяются выражениями (35) – (38).

Для примера рассмотрим систему $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$. На дифрактограммах отожженных образцов [11] фиксируем рефлексы, относящиеся к NaVO_2 , Na_4VO_4 , $\text{Na}_{12}\text{V}_6\text{O}_{19}$ и неизвестной фазе X (рефлекс с $d = 2,8036 \text{ \AA}$), состав которой может быть условно записан формулой $A_xB_yC_z$. Требуется определить состав фазы X без ее извлечения в чистом виде. Поскольку известно, что фаза X равновесна всего с тремя фазами системы, то для решения задачи можно применить метод сопровождающего сигнала. Для этого с его помощью строим [1] известную часть фазовой диаграммы $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$, затем готовим рабочие образцы P , Q , R [$(\text{NaVO}_2)_{0,4444}(\text{Na}_4\text{VO}_4)_{0,4444}(\text{Na}_{12}\text{V}_6\text{O}_{19})_{0,1111}$, $(\text{NaVO}_2)_{0,4444}(\text{Na}_4\text{VO}_4)_{0,1111}(\text{Na}_{12}\text{V}_6\text{O}_{19})_{0,4444}$ и $(\text{NaVO}_2)_{0,2}(\text{Na}_4\text{VO}_4)_{0,4}(\text{Na}_{12}\text{V}_6\text{O}_{19})_{0,4}$]. Фигуративные точки этих составов лежат в соответствующих фигуративных треугольниках: P — в $\Delta\text{NaVO}_2 - X - \text{Na}_4\text{VO}_4$; Q — в $\Delta\text{Na}_4\text{VO}_4 - X - \text{Na}_{12}\text{V}_6\text{O}_{19}$ и R — в $\Delta\text{Na}_{12}\text{V}_6\text{O}_{19} - X - \text{NaVO}_2$. Образцы отжигаем в вакуумированных ампулах. По полученным при одинаковых условиях съемки дифрактограммам оцениваем интенсивность рефлексов с $d = 2,8036 \text{ \AA}$ и находим их равными 75,6; 38,8; 35,3 % отн. соответственно. Далее по формулам (15) – (18) вычисляем значения неизвестных: $x = 0,566$; $y = 0,286$; $z = 0,147$; $I = 100$ % отн. Итак, состав искомой фазы X : $(\text{NaVO}_2)_{0,566}(\text{Na}_4\text{VO}_4)_{0,286}(\text{Na}_{12}\text{V}_6\text{O}_{19})_{0,147}$ (отвечает формуле $\text{Na}_2\text{VO}_{2,92}$). В целых числах — $\text{Na}_{24}\text{V}_2^{3+}\text{V}_{10}^{4+}\text{O}_{35}$. В работе [11] фаза X отражена формулой Na_2VO_3 , что соответствует $\text{Na}_{24}\text{V}_{12}^{4+}\text{O}_{36}$. Для выяснения природы расхождения следует тщательно проверить состав фазы, что можно сделать через выделение ее в чистом виде и проведение химического анализа.

Недостаток метода сопровождающего сигнала — невозможность использовать его в настоящем виде для определения составов фаз переменного состава, имеющих значительные области гомогенности, твердых растворов и др. Погрешность сильно зависит от точности измерения сигнала. Если величину сигнала измерять с точностью 0,1 % отн., то абсолютная погрешность определения индексов состава искомой фазы составит 0,001 [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Головкин Б. Г. Универсальный метод построения фазовых диаграмм с любым числом компонентов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. С. 40 – 43.
2. А. с. 1441281 СССР. Способ определения равновесного состава фазы $A_{100-x}B_x$ в двухкомпонентной системе / Б. Г. Головкин, В. Л. Волков / Открытия. Изобретения. 1988. № 44. С. 197.

3. А. с. 1679414 СССР. Способ определения состава равновесной двухкомпонентной смеси / Б. Г. Головкин, В. Л. Волков / Открытия. Изобретения. 1991. № 35. С. 166.
4. Головкин Б. Г. Вариант рентгенографического метода количественного фазового анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 45 – 46.
5. Головкин Б. Г. Оценка содержания кислорода и элементов в аномальных степенях окисления в неорганических материалах / Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 5. С. 12 – 16.
6. Головкин Б. Г. Денситометрический количественный фазовый анализ / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 12. С. 28 – 31.
7. Головкин Б. Г. Количественный анализ твердофазных смесей методом КР-спектроскопии / Прикладная спектроскопия. 2008. Т. 75. № 3. С. 416 – 418.
8. Головкин Б. Г. Оптико-иммерсионный метод фазового анализа / Аналитическая химия. 2007. Т. 62. № 9. С. 916 – 922.
9. Головкин Б. Г. Термографический метод фазового анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 3. С. 43 – 45.
10. Головкин Б. Г. Фазовые соотношения в системе $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{CO}_2$ в воздушной атмосфере / Энциклопедия инженера-химика. 2014. № 6. С. 2 – 7.
11. Волков В. Л., Головкин Б. Г. Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$ / Неорганическая химия. 1989. Т. 34. № 12. С. 3124 – 3127.
12. Новичкий П. В., Зограф И. А. Оценка погрешностей результатов измерений. — Л.: Энергоатомиздат, 1991. — 304 с.

REFERENCES

1. Golovkin B. G. Universal'nyi metod postroeniya fazovykh diagramm s lyubym chislom komponentov [Universal method of constructing phase diagrams with an arbitrary number of components] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. P. 40 – 43 [in Russian].
2. USSR Inventor's Certificate No. 1441281, Golovkin B. G., Volkov V. L. Sposob opredeleniya ravnovesnogo sostava fazy $A_{100-x}B_x$ v dvukhkomponentnoi sisteme [The method of determining the equilibrium composition of phase $A_{100-x}B_x$ in the two-component system] / Byull. Otkryt. Izobret. 1988. N 44. P. 197 [in Russian].
3. USSR Inventor's Certificate No. 1679414, Golovkin B. G., Volkov V. L. Sposob opredeleniya sostava ravnesnoi dvukhkomponentnoi smesi [A method of determining the equilibrium composition of a two-component mixture] / Byull. Otkryt. Izobret. 1991. N 35. P. 166 [in Russian].
4. Golovkin B. G. Variant rentgenograficheskogo metoda kolichestvenno-fazovogo analiza [Modification of the x-ray method of quantitative phase analysis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 6. P. 45 – 46 [in Russian].
5. Golovkin B. G. Otsenka sodержaniya kisloroda i elementov v anomal'nykh stepenyakh okisleniya v neorganicheskikh materialakh [Evaluation of oxygen and elements in the abnormal oxidation in inorganic materials] / Éntsikloped. Inzh.-Khimika. 2010. N 5. P. 12 – 16 [in Russian].
6. Golovkin B. G. Densitometricheskii kolichestvennyi fazovyi analiz [Densitometric quantitative phase analysis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 12. P. 28 – 31 [in Russian].
7. Golovkin B. G. Kolichestvennyi analiz tverdogfaznykh smesei metodom KR-spektroskopii [Quantitative phase analyses of solid-phase mixtures by Raman spectroscopy] / Prikl. Spektrosk. 2008. Vol. 75. N 3. P. 416 – 418 [in Russian].
8. Golovkin B. G. Optiko-immersionnyi metod fazovogo analiza [Optical immersion method of phase analysis] / Analit. Khimiya. 2007. Vol. 62. N 9. P. 916 – 922 [in Russian].
9. Golovkin B. G. Termograficheskii metod fazovogo analiza [Thermal phase analysis method] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 3. P. 43 – 45 [in Russian].
10. Golovkin B. G. Fazovye sootnosheniya v sisteme $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{CO}_2$ v vozduшной atmosfere [Phase relations in the system $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 - \text{CO}_2$ in air] / Éntsikloped. Inzh.-Khimika. 2014. N 6. P. 2 – 7 [in Russian].
11. Volkov V. L., Golovkin B. G. Sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$ [The system $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$] / Neorg. Khimiya. 1989. Vol. 34. N 12. P. 3124 – 3127 [in Russian].
12. Novitskii P. V., Zograf I. A. Otsenka pogreshnostei rezul'tatov izmerenii [Evaluation of errors of measurement results]. — Leningrad: Énergoatomizdat, 1991. — 304 p. [in Russian].