

4855972

ЦЫГАНКОВА Альфия Рафаэлевна

**АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА(III), ВОЛЬФРАМА(VI)
И МОЛИБДЕНА(VI) С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ
ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2011

24 ФЕВ 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Научный руководитель:

доктор технических наук Сапрыкин Анатолий Ильич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Малахов Владислав Вениаминович
Учреждение Российской академии наук Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

кандидат химических наук Новосёлов Игорь Иванович
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород

Защита состоится «16» февраля 2011 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.05.1.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «15» января 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук


В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема чистоты веществ всегда была актуальной, так как непосредственно связана с получением материалов с требуемыми свойствами. Одновременно с развитием химии и технологии получения и глубокой очистки веществ развивались многоэлементные методы количественного химического анализа (КХА). Именно благодаря этим методам удалось достичь значительных успехов в химии высокочистых веществ и разработке новых технологий получения функциональных материалов с заданными свойствами.

Высокочистые оксиды применяют при производстве функциональных материалов, являющихся основой новейших отраслей современной техники. Функциональные свойства получаемых материалов в значительной степени зависят от их примесного состава на уровне микроконцентраций и ниже, который в свою очередь определяется содержанием примесей в исходных веществах – прекурсорах.

Оксид висмута(III) используют при выращивании монокристаллов ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), который находит применение в качестве сцинтилляционного материала для детекторов ионизирующих излучений. Синтез ортогерманата висмута осуществляют непосредственно перед процессом выращивания кристаллов из стехиометрической смеси Bi_2O_3 и GeO_2 при нагревании до температуры 800°C . Известна зависимость радиационной стойкости, сцинтилляционных (световых) и оптических (прозрачность) свойств BGO от содержания в этом материале примесей Al, Co, Cr, Fe, Ni и Pb на уровне микроконцентраций.

Оксид вольфрама(VI) применяют в качестве исходного материала для синтеза монокристаллов вольфрамата кадмия CdWO_4 (CWO) и калий-гадолиниевого вольфрамата, активированного неодимом ($\alpha\text{-KGd(WO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$). Кристаллы используют в компьютерной томографии, для генерации лазерного излучения и в других областях науки и техники. Известно, что неизоморфные примеси Al, Si и As на уровне концентраций 10^{-3} % мас. влияют на рост кристаллов, тогда как примеси Cr, Fe, Ni, Mn и др. и на более низком уровне концентраций влияют на их радиационную стойкость, сцинтилляционные и оптические свойства. Перспективным материалом для изготовления ИК-оптики являются стекла системы $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, причем содержание переходных металлов в прекурсорах для этих стекол не должно превышать 10^{-5} % мас.

Оксид молибдена(VI) используют в производстве монокристаллов молибдатов кадмия CdMoO_4 (CMO) и цинка ZnMoO_4 (ZMO), назначение которых – сцинтилляционный материал для регистрации γ -излучения, компьютерная томография и др. Также, оксид молибдена(VI) применяют в производстве молибдатов кальция, бария, стронция и свинца для спектрально-позиционированных лазеров. Основным способом получения оксида

молибдена заключается в прокаливании парамолибдата аммония, при этом высока вероятность загрязнения оксида молибдена примесями Са, Fe и Pb.

Все перечисленные оксидные монокристаллы в качестве прекурсоров имеют и другие оксиды, например, оксиды германия, кадмия, цинка. Технологии получения и очистки этих оксидов хорошо отработаны и позволяют получать продукты необходимой чистоты. Существуют методики анализа, обеспечивающие пределы обнаружения примесей на уровне 10^{-7} - 10^{-8} % мас. Основной вклад в примесный состав монокристаллов вносят оксиды висмута, вольфрама и молибдена. Влияние большинства элементов-примесей на функциональные свойства оксидных монокристаллов до конца не изучено. Этим обусловлена актуальность разработки методик определения примесного состава оксидов висмута, вольфрама и молибдена с низкими пределами обнаружения примесей.

Одним из наиболее информативных и распространённых методов определения примесного состава высокочистых веществ является метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) в сочетании с предварительным концентрированием примесей. Опыт аналитической лаборатории ИНХ СО РАН показал, что для целого ряда объектов (высокочистые кадмий, селен, цинк, ртуть, теллур, оксид теллура, кремний, германий, олово, галлий и др.) одним из наиболее эффективных способов концентрирования микропримесей является отгонка основы пробы, в том числе в виде легколетучих соединений. При этом отгонка оксидов висмута(III), вольфрама(VI) и молибдена(VI) наиболее целесообразна в виде легколетучих галогенидов.

Цель работы:

- разработка способов пробоподготовки для анализа высокочистых оксидов висмута(III), вольфрама(VI) и молибдена(VI), включающих отделение основы пробы и концентрирование микропримесей;
- разработка многоэлементных методик КХА, обеспечивающих определение максимального количества элементов-примесей с возможно более низкими пределами обнаружения.

В рамках поставленной цели решали следующие задачи:

- выбор способа отгонки основных компонентов путем перевода в легколетучее соединение, выбор реакционных агентов;
- сборка установок для получения реакционных агентов и выполнения концентрирования примесей;
- выбор условий концентрирования, изучение влияния остатков основы пробы и параметров процесса на правильность результатов КХА;
- оценка метрологических характеристик разработанных методик.

Научная новизна работы.

Предложены и разработаны способы отгонки основных компонентов путём хлорирования оксида висмута(III) газообразным хлористым водо-

родом, оксида вольфрама(VI) газообразным четыреххлористым углеродом и оксида молибдена(VI) газообразным хлором в проточном реакторе, позволяющие удалять основу пробы на 99,9% мас. и более.

Теоретически и экспериментально доказана полнота концентрирования 13 примесей: Ag, Al, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Ti при отгонке Bi_2O_3 в виде BiCl_3 ; при отгонке WO_3 – 13 примесей: Ag, Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, P, Pt в виде WO_2Cl_2 и WOCl_4 ; при отгонке MoO_3 – 16 примесей: Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pt, Ti, Zr в виде MoO_2Cl_2 .

На основе предложенных способов отгонки основных компонентов и концентрирования примесей разработаны комбинированные атомно-эмиссионные с дуговым возбуждением излучения методики анализа высокочистых оксидов висмута(III), вольфрама(VI) и молибдена(VI).

Практическая значимость работы.

Разработанные методики анализа высокочистых оксидов висмута и вольфрама применяются для контроля качества оксидов в технологическом процессе синтеза полноразмерных сцинтилляционных кристаллов ортогерманата висмута и монокристаллов вольфрамата кадмия. Методика анализа высокочистого триоксида молибдена применяется для контроля процесса очистки парамолибдата аммония последовательной перекристаллизацией.

Методики анализа оксидов висмута и вольфрама включены в регламент аналитического обеспечения производства монокристаллов ортогерманата висмута в ИНХ СО РАН.

На защиту выносятся:

- способы отделения основных компонентов высокочистых оксидов висмута(III), вольфрама(VI) и молибдена(VI) в виде легколетучих хлоридов и оксохлоридов в проточном реакторе;
- концентрирование микропримесей в оксиде висмута(III) хлорированием пробы газообразным хлористым водородом;
- концентрирование микропримесей в оксиде вольфрама(VI) хлорированием пробы газообразным четыреххлористым углеродом;
- концентрирование микропримесей в оксиде молибдена(VI) хлорированием пробы газообразным хлором;
- комбинированные атомно-эмиссионные с дуговым возбуждением излучения методики анализа высокочистых оксидов висмута(III), вольфрама(VI) и молибдена(VI) с отделением основы пробы в виде легколетучих хлоридов и оксохлоридов, обеспечивающие определение технологически важных элементов-примесей.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на восьми Всероссийских и международных конференциях: XLIV МНСК-2006 (Новосибирск); XIII конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2007); Кон-

курс-конференция работ молодых ученых ИНХ СО РАН (Новосибирск, 2007, 2010); VIII научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Томск, 2008); Russian-Japanese workshop «State of materials research and new trends in material science» (Novosibirsk, 2009); X международный симпозиум «Применение МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2009); 1-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009); Съезд аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 2010).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей и 9 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Соавторы публикаций не возражают против использования совместного полученных результатов в диссертационной работе А.Р. Цыганковой.

Личный вклад автора. В диссертационную работу вошли результаты экспериментальных исследований, выполненных лично автором. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментальной части, метрологическая оценка разработанных методик, а также апробация методик на реальных объектах выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов, физико-химическое моделирование процесса концентрирования примесей и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объем работы. Работа изложена на 131 странице, иллюстрирована 9 рисунками и содержит 23 таблицы. Диссертация состоит из 4 глав, включая введение, литературный обзор по методам анализа высокочистых висмута, вольфрама, молибдена и их соединений, экспериментальную часть, физико-химическое моделирование процесса концентрирования примесей, результаты и их обсуждение, выводы и список цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 128 работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность решаемой в настоящей работе проблемы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе содержится обзор литературных данных по методам анализа высокочистых висмута, вольфрама, молибдена и их соединений. Для определения примесного состава исследуемых объектов в мировой практике используют различные инструментальные методы анализа, такие как атомно-эмиссионный спектральный (АЭС), масс-спектрометрический (МС), нейтронно-активационный (НА), атомно-абсорбционный (ААС) и другие. Поскольку метрологические характеристики прямых инструментальных методов анализа висмута, вольфрама, молибдена и их соединений не удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к качеству

этих материалов, целесообразно применение комбинированных методов, с использованием различных приёмов отделения основы пробы.

Из методов концентрирования примесей для АЭС анализа висмута в основном используются осаждение основы пробы; экстракции основы посвящена только одна работа. Описанные в литературе методики АЭС анализа с предварительным химическим концентрированием примесей методом осаждения обеспечивают определение в висмуте до 18 аналитов на уровне 10^{-8} - 10^{-5} % мас. Все эти методики требуют больших объемов кислот и других реактивов, что неизбежно приводит к повышенным содержаниям распространенных примесей в контрольном опыте, и, следовательно, к высоким пределам обнаружения (ПО) этих примесей. Наибольшее количество примесей – до 26 – с наиболее низкими пределами обнаружения – до 10^{-8} - 10^{-9} % мас. и ниже – может быть определено в висмуте методом нейтронно-активационного анализа с предварительным отделением основы, однако использование этого метода осложнено труднодоступностью источников облучения.

Из методов концентрирования примесей для АЭС анализа вольфрама, молибдена и их соединений широко используется ионообменное отделение основы; осаждение и экстракция основы пробы используется реже, кроме того, набор определяемых примесей для этих методик значительно меньше, чем при ионообменном отделении. Известные комбинированные методики АЭС анализа вольфрама и молибдена с предварительным ионообменным отделением основы обеспечивают определение до 36 аналитов с ПО на уровне 10^{-6} - 10^{-5} % мас. Комбинированные масс-спектральные методы представлены в литературе в сочетании с ионообменным отделением основы и обеспечивают ПО в интервале 10^{-5} - 10^{-9} % мас. для 20-35 элементов-примесей. Все эти методики требуют больших количеств реагентов высокой степени очистки, сложное и дорогостоящее оборудование, что ограничивает их широкое использование. Одним из наиболее эффективных и перспективных способов концентрирования микропримесей является отгонка основы пробы, в том числе в виде легколетучих соединений. К достоинствам отгонки относятся относительная простота процедуры, минимальный расход реактивов, возможность использования большой навески пробы. В ходе литературного поиска была найдена только одна работа, посвященная анализу высокочистого оксида вольфрама(VI), в которой для концентрирования примесей использовали отгонку основы пробы в виде легколетучего соединения. Процесс проводили в автоклаве, в качестве галогенирующего агента авторы использовали дорогостоящий и труднодоступный реагент – дифторид ксенона. Кроме того, процедура анализа достаточно длительна (~ 6 часов).

Во второй главе описаны аппаратура, оборудование и реактивы, предназначенные для получения хлорирующих агентов и концентрирования примесей при отгонке основы пробы оксидов висмута, вольфрама и молибдена.

Для получения газообразного хлористого водорода использовали установку, которая состоит из круглодонной колбы и склянки Дрекселя, соединенные между собой силиконовым шлангом. Для получения паров четырёххлористого углерода использовали капельную воронку, которая соединена с круглодонной колбой, находящейся при постоянной температуре ($T \sim 100^\circ\text{C}$). Газообразный хлор получали электролизом 12 М соляной кислоты с дополнительным осушением концентрированной серной кислотой.

Камера для отгонки основ проб в виде легколетучих соединений (рис. 1) представляет собой кварцевый реактор диаметром $d = 65$ мм, в котором на подставке размещали чашки с контрольной пробой (КО) и исследуемыми образцами. Хлорирующий агент и инертный газ подавали в реакционную зону по специальным трубкам, a и b , соответственно. В установку входит холодильник, на стенках которого оседает основная часть продуктов реакции. Для поддержания постоянной температуры в реакторе использовали трубчатую кварцевую печь. Для измерения температуры использовали термопару (хромель-алюмель).

В этой же главе описаны методики концентрирования примесей в высококислотных оксидах висмута(III), вольфрама(VI) и молибдена(VI). Навески анализируемых проб (~ 1 г) в кварцевых чашках помещали в реактор и нагревали до температуры 300°C , 350°C , 450°C для оксидов висмута, молибдена и вольфрама, соответственно. Через ~ 5 мин в камеру подавали хлорирующий агент и проводили реакционную отгонку. Для удаления из зоны реакции образующихся продуктов реакции в камеру подавали аргон. После завершения отгонки (конец отгонки фиксировали визуально) кварцевые чашки с концентратом примесей переносили в эксикатор, охлаждали и взвешивали.

Для проведения спектрального анализа полученного концентрата выполняли следующие операции:

- смыть смесью кислот при нагревании остатков после отгонки, содержащих концентрат примесей (для оксида висмута использовали смесь – $0,15$ мл HCl + $0,05$ мл HNO_3 ; для оксидов вольфрама и молибдена – $0,1$ мл HCl + $0,1$ мл HNO_3);
- выпаривание полученного раствора на спектрально чистом графитовом порошке (ГП), масса 50 мг;
- обработка ГП, содержащего концентрат примесей 6 М HCl (для оксида висмута) либо деионизованной водой (для оксидов вольфрама или молибдена) для удаления остатков HNO_3 ;
- введение усиливающей добавки – хлорида натрия (4% мас. по отношению к массе концентрата).

После выполнения этих операций проводили высушивание под ИК-лампой в боксе из органического стекла при температуре $T \sim 80^\circ\text{C}$.

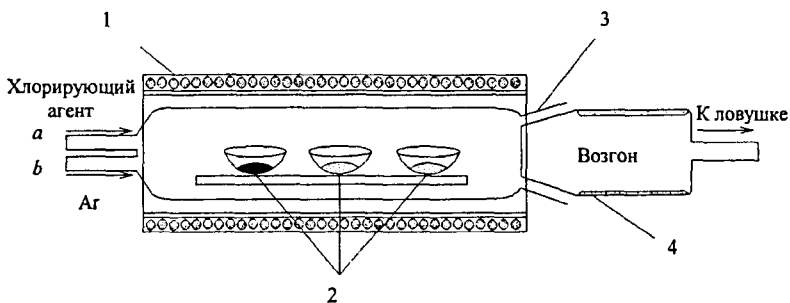


Рис. 1. Схема установки для отгонки основы пробы в виде легколетучего соединения
 1 – кварцевая трубчатая печь; 2 – чашки с контрольной и исследуемой пробой;
 3 – кварцевый реактор; 4 – холодильник

Атомно-эмиссионный спектральный анализ выполняли с использованием в качестве источника возбуждения излучения дуги постоянного тока (ДПТ) (сила тока 13,5 А, время экспозиции 15-17 с) и спектрометра PGS-2 с дифракционной решеткой (600 шт/мм). Регистрацию данных осуществляли многоэлементным анализатором эмиссионных спектров МАЭС; обработку – при помощи программного обеспечения «АТОМ».

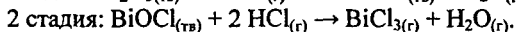
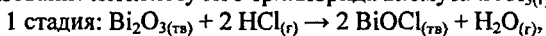
В третьей главе кратко описано физико-химическое моделирование процесса реакционной отгонки основы пробы. Модель предложена сотрудником лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН к.х.н. В.А. Шестаковым. В основу модели положено соотношение скоростей перехода в газовую фазу основы и примесей. Предполагается, что: 1) отгонка проходит в квазиравновесном режиме, когда парциальные давления всех образующихся молекулярных форм у поверхности раздела конденсированная фаза-газ определяются условиями термодинамического равновесия и 2) примесь переходит в газовую фазу только с поверхности гранул пробы.

В работе рассмотрены основные допущения, результирующие соотношения и выполнено сопоставление результатов расчёта с данными, полученными экспериментально.

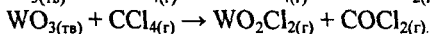
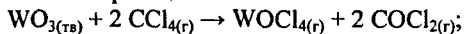
В четвёртой главе изложены основные результаты работы. Аргументировано использование различных хлорирующих агентов в применении к концентрированию примесей из высокочистых оксидов висмута(III), вольфрама(VI) и молибдена(VI).

Отгонку оксида висмута(III) осуществляли действием газообразного хлористого водорода HCl на твёрдый порошок при $T \sim 300$ °С, при этом основа пробы удалялась в виде BiCl_3 . Согласно термодинамическим данным содержание хлористого водорода в парах над поверхностью соляной кислоты длительное время близко к 100%, поэтому газообразный HCl получали нагреванием 12 М соляной кислоты марки ос.ч.-20-4. Процесс хлорирования оксида висмута проходит стадийно, при этом в первый момент при недостатке хлористого водорода образуется оксохлорид

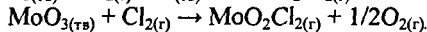
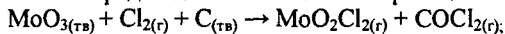
висмута $\text{ViOCl}_{(\text{тв})}$ (поверхность оксида висмута белеет); в дальнейшем проходит образование легколетучего трихлорида висмута $\text{ViCl}_{3(\text{г})}$:



При отгонке основы пробы оксида вольфрама(VI) на порошок оксида воздействовали парами четырёххлористого углерода. По цвету продуктов реакции на стенках холодильника – красно-оранжевый и желтый, можно сделать вывод, что в процессе отгонки образуется смесь оксохлоридов вольфрама – оксотетрахлорид $\text{WOCl}_4(\text{г})$ и диоксидхлорид $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$. Предположительные схемы реакций:



Для оксида молибдена(VI) температура процесса была наименьшей при использовании в качестве хлорирующего агента газообразного хлора. Процесс хлорирования проводили как в присутствии восстановителя – графита, так и без него. Предположительные схемы реакций:



Для установления принудительного потока в реакторе во всех трёх случаях использовали слабый ток аргона.

Во всех случаях при выбранных условиях отгонки основа пробы отгонялась на 99,9 % мас. и более.

Для анализа концентрата микропримесей использовали унифицированную методику анализа ДПТ-АЭС с использованием образцов сравнения (ОС) на основе графитового порошка, разработанную в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Практика показала, что для АЭС анализа наиболее удобны образцы сравнения на основе ГП, выпускаемые Уральским политехническим университетом.

Для проверки правильности полученных результатов анализа необходимо было изучить зависимость найденной концентрации микропримесей от массы остатка и температуры процесса.

Для изучения зависимости величины найденной концентрации примесей от массы остатка после отгонки основы пробы имитировали анализ концентрата примесей. Для этого в 50 мг навески ГП вводили: 1) примеси Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Sn, Te, Ti, Tl, V и Zn из азотнокислого раствора на уровне концентраций $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}$ % мас.; 2) различное количество соответствующего соединения, которое по химическому составу наиболее полно соответствует остатку после отгонки оксида висмута, вольфрама и молибдена (оксохлорид висмута, оксиды вольфрама(VI) и молибдена(VI)); 3) усиливающую добавку – хлорид натрия в количестве 4 % мас.

В результате исследования было установлено, что содержание 1-2 мг оксохлорида висмута (что составляет 2-4 % мас.) в пределах случайной погрешности анализа не влияют на найденную концентрацию большинст-

ва примесей, тогда как при больших содержаниях наблюдается заметное занижение найденных концентраций примесных элементов. В качестве примера на рис. 2 представлены соответствующие зависимости для некоторых примесных элементов в зависимости от присутствия оксохлорида висмута от 0,5 до 5 мг на 50 мг графитового концентрата.

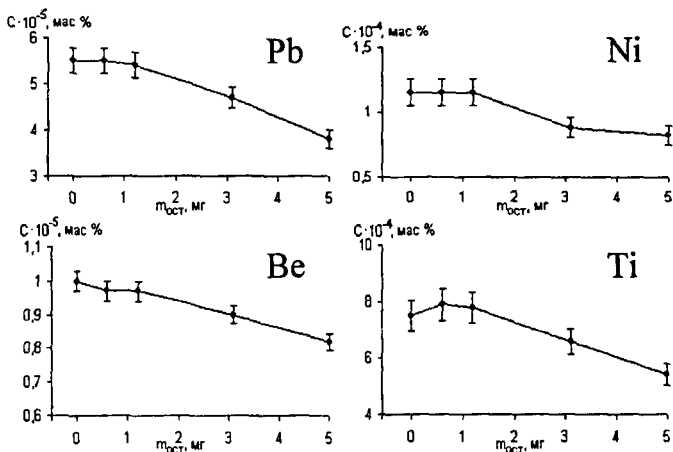


Рис. 2. Зависимость найденной концентрации Be, Ni, Pb и Ti от содержания оксохлорида висмута в 50 мг графитового концентрата

Для оксидов вольфрама(VI) и молибдена(VI) проведены аналогичные исследования. Изучены влияния остатков основы после отгонки оксохлоридов вольфрама и молибдена. В результате экспериментов установлено, что при введении в графитовый порошок не более 2 % мас. оксидов вольфрама(VI) и молибдена(VI) не оказывает влияние на регистрируемое содержание анализов. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости найденной концентрации Au, Be, Cu, Ni от различного содержания оксида молибдена(VI).

Для объяснения влияния остатков основы пробы на найденную концентрацию примесей были зарегистрированы кривые испарения примесей из кратера графитового электрода в присутствии и в отсутствии остатков основы пробы после отгонки. Установлено, что влияние связано с разным характером выгорания компонентов концентрата из кратера графитового электрода в присутствии основных компонентов в соответствующих формах.

Таким образом, экспериментально установлено, что для получения правильного результата анализа, масса остатка, содержащего концентрат микропримесей, не должна превышать 1-2 мг для всех исследуемых основ.

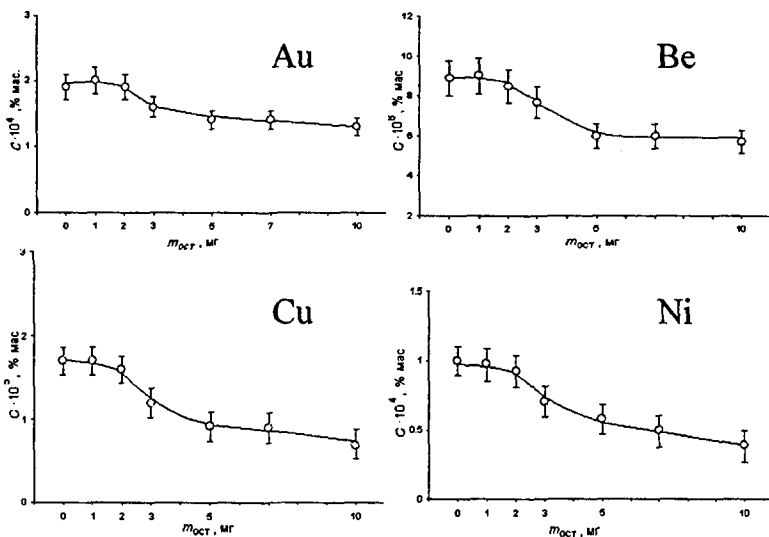


Рис. 3. Зависимость найденной концентрации Au, Be, Cu, Ni от различного содержания оксида молибдена(VI) в 50 мг графитового концентрата

Основным параметром процесса отгонки, влияющим на полноту концентрирования примесей, является температура. Очевидно, что повышение температуры процесса может приводить к потерям анализов. Для минимизации потерь были проведены исследования влияния температуры на полноту концентрирования примесей. С этой целью поставлена серия опытов «введено-найдено»: в чистые образцы оксидов висмута, вольфрама и молибдена вводили примеси: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pt, Sb, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zr, Zr из азотнокислых растворов; уровень введённых примесей существенно (в 5-20 раз) превосходил содержание собственных примесей в образце. Далее образцы прокаливали при $T = 500^{\circ}\text{C}$ для перевода анализов в оксиды и выполняли отгонку основы.

В ходе серии опытов «введено-найдено» для оксида висмута(III) установлено, что примеси As, B, Cd, Fe, Ga, In, Mo, Sb, Sn, Te, V, Zr полностью или частично теряются в процессе отгонки. Частичные потери неконтролируемы, погрешность внутрилабораторной прецизионности ($S_{\text{отн}}$) при этом может меняться в широком интервале от 40 до 90 %. Для примеси Ti зарегистрировано воспроизводимые потери, поэтому получение правильного результата возможно введением поправочного коэффициента равного 1,6. В результате Ti может быть включен в список определяемых примесей. Примеси Ag, Al, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt полностью сохраняются в концентрате.

При проведении опытов «введено-найдено» для оксида вольфрама(VI) было установлено, что примеси As, B, Bi, Cd, Fe, Ga, In, Mo, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, V, Zn, Zr полностью или частично теряются в процессе отгонки ($s_{отг} = 40-90\%$). Примеси Ag, Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, P, Pt полностью сохраняются в концентрате.

В процессе отгонки основы пробы триоксида молибдена примеси As, B, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mo, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, V, Zn теряются полностью или частично. Примеси Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Mg, Mn, Ni, Ti, P, Pt, Zr полностью сохраняются в концентрате.

Использование физико-химического моделирования процесса отгонки. Модель основана на допущении, что отгонка осуществляется в квазиравновесном режиме, когда парциальные давления всех молекулярных форм в газе у поверхности раздела конденсированная фаза – газ определяются условиями термодинамического равновесия. Исходя из предположения, что в процессе концентрирования отгоняется 99,9 % мас. пробы, был рассчитан параметр концентрирования γ , величина которого позволяет оценить потери примесей в процессе отгонки. В результате примеси были разделены на группы по их способности к сохранению в концентрате: 1 группа – примеси, которые практически полностью остающиеся в концентрате, для них $\gamma \approx 1000$; 2 группа – примеси, полностью переходящие в газовую фазу, $\gamma \leq 1$; 3 группа – примеси, частично переходящие в газовую фазу, $1 < \gamma < 1000$.

Согласно расчёту при взаимодействии $W_2O_3(тв)$ с $HCl(г)$, висмут переходит в газовую фазу в виде $BiCl_3(г)$. К первой группе примеси Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Mg, Mn и Zr. Если предположить, что примесь находится в «условном равновесии» (т.е. находится в заданной степени окисления, которая не меняется при её переходе в газовую фазу), то в эту группу попадают также Pb(II), Cu(II), Fe(II). Параметр концентрирования для них близок к 1000, примеси данной группы при отгонке основы должны практически полностью оставаться в концентрате. Ко второй группе относятся примеси Fe(III), Pb(IV). Такие примеси при отгонке не концентрируются, а почти полностью переходят в газовую фазу, для них $\gamma \leq 1$. В третью группу из рассмотренных попадают остальные примеси, параметр концентрирования для которых $1 < \gamma < 1000$, при полном равновесии это – Cu, Ti, W, Zn. Прогноз для этой группы менее надёжен, хотя для примесей данной группы наиболее вероятен частичный переход в газовую фазу, т.е. частичные потери.

В табл. 1 результаты физико-химического расчёта сопоставлены с данными опытов «введено-найдено» и данными сравнения результатов анализа пробы, полученными по независимым методикам анализа. Как видно из таблицы, в целом результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментальными данными. Исключение являются Cd, Ti. Несоответствие между результатами расчёта и экспериментом по этим примесям может быть связано с тем, что из-за отсутствия данных в базе «СМЭТ»

не принималось во внимание возможное образование в процессе хлорирования гидроксохлорида кадмия и оксохлорида титана. Несмотря на высокое давление паров AlCl_3 ($T_{\text{кип}}=158,7^\circ\text{C}$), BeCl_2 ($T_{\text{кип}}=490^\circ\text{C}$), ZrCl_4 ($T_{\text{кип}}=333^\circ\text{C}$) при температуре отгонки эти примеси сохраняются в процессе концентрирования, так как эти хлориды не образуются. Примесь Cu в обоих типах проб, скорее всего, находится в виде CuO и не меняет состояния окисления в процессе концентрирования. Потери примеси Fe можно объяснить тем, что в обоих типах проб Fe полностью или частично находится в степени окисления $3+$. Незначительные потери Pb может быть объяснено тем, что, когда элемент вводят в образец искусственно, он частично находится в степени окисления $4+$, если же Pb является «собственной» примесью, то – в степени $2+$.

С использованием физико-химической модели был выполнен расчёт для систем $\text{WO}_3(\text{тв}) - \text{CCl}_4(\text{г})$ и $\text{MoO}_3(\text{тв}) - \text{Cl}_2(\text{газ})$. Согласно расчётам в интервале температур $350 - 450^\circ\text{C}$ в условиях равновесия конденсированная фаза – газ, при взаимодействии WO_3 с CCl_4 основной молекулярной формой соединений вольфрама в газовой фазе является $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$, а при взаимодействии MoO_3 с $\text{Cl}_2 - \text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$. Результаты расчёта были проверены экспериментально. Сопоставление данных, приведенное в табл. 1, показало, что расчёт удовлетворительно совпадает с экспериментом.

Кроме того, проводили оценку влияния дисперсности пробы на полноту сохранения примесей. Дисперсность вещества определяется технологией его получения, и увеличение дисперсности путем растирания пробы влечет за собой опасность неконтролируемого внесения распространенных аналитов в высокочистое вещество. Согласно расчётам полнота концентрирования примесей 3-ей группы возрастает с увеличением дисперсности пробы и со снижением коэффициента концентрирования.

Метрологические характеристики разработанных методик анализа.

Ввиду того, что в контрольном опыте определяемые примеси не обнаружены, их ПО для навески 1 г можно оценить делением ПО в ГП, рассчитанных по $4s$ – критерию, на относительный коэффициент концентрирования $K = m_{\text{пробы}}/m_{\text{гр.конц}}$, где $m_{\text{пробы}}$ – исходная навеска пробы до отгонки (1 г , $0,5 \text{ г}$, $0,1 \text{ г}$), $m_{\text{гр.конц}}$ – масса графитового концентрата после всех процедур пробоподготовки (50 мг). При исходных навесках 1 г , $0,5 \text{ г}$, $0,1 \text{ г}$ относительный коэффициент концентрирования K равен 20 , 10 и 2 , соответственно. В табл. 2 приведены ПО определяемых примесей для навески 1 г и аналитические линии элементов (нм). Отметим, что при увеличении навески до $2-3 \text{ г}$ ПО могут быть снижены в $2-3$ раза, соответственно.

В этой же главе представлены результаты практического применения разработанных методик для анализа коммерчески доступных образцов оксидов висмута, вольфрама и молибдена и высокочистых оксидов, полученных в ИНХ СО РАН.

Т а б л и ц а 1

Сопоставление расчета эффективности концентрирования примесей γ и результатов эксперимента, полученных по независимым методикам, доверительный интервал приведён для $P=0,95$

Примесь	Введённые примеси			Собственные примеси		
	γ	% мас.		γ	% мас.	
		Введено	Найдено		Разработанная методика	ААА-ЭТА
Al	1000	$(3.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	1000	$(3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(3.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$
Be	-	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	1000	н/о ($5 \cdot 10^{-8}$)	-
Ca	1000	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(1.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	1000	$(7.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
Cd	1000	$(4.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	1000	не опр.	-
Co	1000	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	1000	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	-
Cr	1000	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	1000	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(6.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$
Cu *Cu ²⁺	740 1000	$(2.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	4,6 920	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(8.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$
Fe *Fe ²⁺ *Fe ³⁺	$2.3 \cdot 10^{-4}$ 1000 $2.1 \cdot 10^{-5}$	$(7.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)	1 1000 1	не опр.	-
Ga	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$(2.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	1	не опр.	-
Mg	1000	$(4.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	1000	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(1.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$
Mn	1000	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	1000	$(3.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(3.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$
Pb *Pb ²⁺ *Pb ⁴⁺	$3.4 \cdot 10^{-2}$ 1000 $5.6 \cdot 10^{-6}$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	1 970 1	$(6.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$(6.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
Ti	980	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(4.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	210	не опр.	-
Zn	730	$(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)	2	не опр.	-
Zr	1000	$(4.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(3.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$	1000	$(8.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	-

Примечания:

н/о – примесь не обнаружена (в скобках указан предел обнаружения),

не опр. – примесь данным методом не определяется.

* – отмечены примеси, для которых расчёт выполнен в «условном равновесии».

Таблица 2

Аналитические линии и пределы обнаружения примесей для высокочистых оксидов висмута(III), вольфрама(VI) и молибдена(VI) при $m_{\text{пробы}} = 1 \text{ г}$, % мас.

Аналит	Bi ₂ O ₃	WO ₃	MoO ₃
Ag (328.06), Be (234.86), Mn (280.10, 279.81)	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Al (308.21, 309.27), Co (242.49), Mg (280.27), Ni (305.08)	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Au (267.59)	-	-	$2 \cdot 10^{-6}$
Cu (324.75, 327.32)	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cr (284.32)	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-
Ba (233.52), P (214.91)	-	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ca (317.93)	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Fe (302.06)	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Pb (283.30)	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-
Ti (308.80)	$8 \cdot 10^{-7}$	-	$5 \cdot 10^{-7}$
Pt (265.94)	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Zr (339.10)	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
N – число определяемых элементов	13	13	16

Приведён химический состав образцов оксида висмута(III), синтезированных разными способами: окислением расплава висмута и прокаливанием смеси азотнокислых соединений висмута при высоких температурах. Поскольку примесный состав этих оксидов различен, отличаются и радиационная стойкость, выращенных из них монокристаллов BGO.

По разработанной методике проанализированы образцы оксида вольфрама(VI), полученного прокаливанием паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после последовательной перекристаллизации. В качестве примера в диссертации приведены данные для образцов, отобранных в разных участках цикла очистки. Для большинства примесей наблюдается снижение уровня концентрации примесных элементов на 1-2 порядка величины.

Разработанная методика анализа оксида молибдена(VI) применена для контроля процесса очистки парамолибдата аммония последовательной перекристаллизацией. В диссертации приведено сравнение результатов анализа образцов оксида молибдена, предварительно очищенных дистилляцией в вакууме или полученного прокаливанием последовательно перекристаллизованного парамолибдата аммония.

Разработанные методики анализа оксида висмута(III) и оксида вольфрама(VI) включены в регламент аналитического обеспечения производства монокристаллов ортогерманата висмута BGO и вольфрамата кадмия CWO.

ВЫВОДЫ

1. Для снижения пределов обнаружения примесей в высокочистых оксидах висмута, вольфрама и молибдена, использующихся в качестве прекурсоров для синтеза синтетических монокристаллов BGO, CWO

и СМО, предложено сочетание реакционной отгонки основы пробы для концентрирования микропримесей и унифицированной методики анализа концентратов микропримесей методом ДПТ-АЭС.

2. Для реализации отгонки основы пробы оксидов молибдена и вольфрама в виде летучих оксихлоридов впервые предложено:

- хлорирование WO_3 парами четырёххлористого углерода;
- хлорирование MoO_3 газообразным хлором.

3. Выбраны экспериментальные условия проведения процесса отгонки, обеспечивающие полноту концентрирования максимального числа примесей при отделении основы пробы оксидов висмута, вольфрама и молибдена на 99,9% мас. и более.

4. Изучено поведение примесей в процессе реакционной отгонки основы пробы оксидов висмута, вольфрама, молибдена и экспериментально доказана полнота концентрирования

- при отгонке Bi_2O_3 – 13 примесей: Ag, Al, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Ti в виде $BiCl_3$;
- при отгонке WO_3 – 13 примесей: Ag, Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, P, Pt в виде WO_2Cl_2 и $WOCl_4$;
- при отгонке MoO_3 – 16 примесей: Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pt, Ti, Zr в виде MoO_2Cl_2 .

5. Для объяснения поведения примесей при отгонке основы пробы выполнено физико-химическое моделирование процесса реакционной отгонки. Проведена оценка влияния на полноту концентрирования таких факторов, как температура отгонки, коэффициент концентрирования, дисперсность пробы и степень окисления аналитов в пробе. В результате моделирования оказалось возможным объяснить поведение примесей в процессе отгонки, что в дальнейшем подтверждено экспериментально серией опытов «введено-найдено».

6. Разработаны комбинированные методики количественного ДПТ-АЭС анализа высокочистых Bi_2O_3 , WO_3 , MoO_3 с концентрированием примесей реакционной отгонкой основы пробы в виде хлоридов и оксохлоридов, позволяющие определять до 16 примесей с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-8}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью $s_{отн} = 0,2-0,3$.

7. Методики анализа оксидов висмута и вольфрама использованы для решения конкретных технологических задач, что позволило:

- оценить степень чистоты оксидов висмута и вольфрама по технологически важным примесям (Pb, Cr, Cu, Mn, Mg, Ni и Ag);
- провести корректировку многостадийного процесса получения и очистки оксидов висмута и вольфрама, использование которых обеспечило получение качественных монокристаллов ВГО и СВО.

Методика анализа высокочистого триоксида молибдена применяется для контроля процесса очистки парамолибдата аммония последовательной перекристаллизацией.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1. Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Цыганкова А.Р., Родионов С.Г., Троицкий Д.Ю., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ W_2O_3 с концентрированием примесей отгонкой основы пробы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т.73. – №8. – С. 15-20.
2. Шелпакова И.Р., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесного состава висмута и его соединений (обзор) // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т.2. – №2. – С. 117-129.
3. Иванов И.М., Стенин Ю.Г., Шлегель В.Н., Макаров Е.П., Денисова Т.Н., Цыганкова А.Р. Особо чистый WO_3 для получения монокристаллов $CdWO_4$ // Неорганические материалы. – 2008. – Т.44. – №12. – С. 1471-1475.
4. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А. Троицкий Д.Ю., Заксас Н.П., Петрова Н.И., Цыганкова А.Р., Полякова Е.В. Методы аналитического обеспечения технологий получения высокочистых оксидов // Перспективные материалы. Спец. выпуск. – 2008. – №6. – Ч.1. – С. 222-226.
5. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р., Цыганкова А.Р. Моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы // Аналитика и контроль. – 2008. – Т.12. – № 3-4. С. 101-106.
6. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р., Косяков В.И., Цыганкова А.Р. Физико-химическое моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т.64. – №2. – С. 1099-1102.
7. Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Цыганкова А.Р. и др. Методика анализа триоксида вольфрама с концентрированием примесей отгонкой основы пробы и физико-химическое моделирование этого процесса // Аналитика и контроль. – 2010. – Т.14. – №3. – С. 157-163.
8. Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Сапрыкин А.И. Химико-спектральный анализ высокочистого триоксида молибдена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 9. – С. 3-7.
9. Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И. Физико-химическое моделирование поведения примесей при их концентрировании отгонкой основы пробы MoO_3 // Методы и объекты химического анализа. – 2011. – Т.6. – №1. – С. 22-26.

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Шелтаковой Ирине Рудольфовне, к.х.н. Шестакову Владимиру Алексеевичу, а также всем сотрудникам аналитической лаборатории ИНХ СО РАН за неоценимую помощь, оказанную при выполнении и обсуждении результатов работы.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 13.01.2011

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 1
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090