

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ОКСИДЕ ВИСМУТА ПРИ ИХ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ

В.А. Шестаков, И.Р. Шелпакова, А.Р. Цыганкова

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН
Россия, 630090. Новосибирск, Пр. Ак. Лаврентьева, 3
shelp@che.nsk.su

Поступила в редакцию 24 ноября 2008 г.

Проведено физико-химическое моделирование поведения примесей в оксиде висмута в процессе их концентрирования химической отгонкой основы пробы в квазиравновесном режиме. В основу моделирования положен расчет соотношения скоростей переноса в газовую фазу основы и примеси. Модель позволяет разделить примеси на группы по их способности к концентрированию. Результаты расчетов по модели согласуются с экспериментальными данными. Представленный подход может оказаться полезным при моделировании концентрирования примесей химической отгонкой основы пробы в других объектах.

Ключевые слова: оксид висмута, концентрирование примесей, отгонка основы пробы, физико-химическое моделирование.

Шестаков Владимир Алексеевич – старший научный сотрудник лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН, кандидат химических наук, доцент.

Область научных интересов: физико-химическое моделирование, топология фазовых диаграмм.

Автор более 100 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах и сборниках.

Шелпакова Ирина Рудольфовна - главный научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: анализ высокочистых веществ, определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ.

Автор более 150 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах и двух монографий.

Цыганкова Альфия Рафаэльевна – аспирант ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, определение примесного состава высокочистых веществ, концентрирование примесей отгонкой основы пробы.

Автор трех статей.

Опыт Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН показал, что для многих высокочистых объектов анализа наиболее эффективный метод концентрирования примесей – отгонка основы пробы. В случае анализа оксида висмута (III) мы остановились на отгонке основы пробы в виде трихлорида висмута, образующегося при взаимодействии Bi_2O_3 с газообразным хлористым водородом $\text{HCl}_{(g)}$ при 300°C [1]. Концентрат микропримесей анализировали методом атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа. Разработанная методика позволяет определять примеси Ag, Al, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb и Pt в высокочистом Bi_2O_3 с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-8}$ % мас. Внутривлабораторная прецизионность анализа составляет 0,2–0,3.

В настоящей работе представлено физико-химическое описание процесса отгонки основы пробы оксида висмута, позволяющее понять поведение примесей в процессе концентрирования, в частности, причины потерь примесей в этом процессе. Модель позволяет прогнозировать влияние температуры процесса и степени отгонки основы пробы на процесс концентрирования.

Возможны два предельных режима химической отгонки основы пробы:

- квазиравновесный, когда парциальные давления всех молекулярных форм в газе у поверхности раздела определяются условиями термодинамического равновесия и скорость прямой реакции на этой поверхности несущественно превосходит скорость обратной реакции. Разница в поведении примесей определяется в этом случае равновесным давлением паров их молекулярных форм;
- кинетический, при котором скорость прямой реакции существенно превышает скорость обратной реакции и разница в поведении примесей определяется кинетикой реакций на поверхности раздела фаз. Отметим, что коэффициенты диффузии различных молекулярных форм в газе близки по величине и поэтому не могут существенно влиять на разницу в поведении примесей.

Возможен также промежуточный режим, при котором скорости прямой и обратной реакций для лимитирующей стадии процесса сопоставимы.

В [2, 3] предложена модель отгонки, предполагающая, что процесс осуществляется в кинетическом режиме. Хотя эта модель хорошо

согласуется с экспериментальными данными, целесообразно рассмотреть альтернативную модель, предполагающую, что процесс протекает в квазиравновесном режиме. Ниже представлена такая модель, позволяющая осуществлять классификацию примесей в оксиде висмута при отгонке основы пробы: примеси разделяются на практически полностью остающиеся в концентрате и частично или полностью переходящие в газовую фазу. Модель не предназначена для количественного описания процесса отгонки основы пробы, т.к. при ее построении использованы довольно грубые допущения, обусловленные дефицитом информации о моделируемом процессе. Вместе с тем, как будет показано далее, принятые допущения не мешают правильно решить поставленную задачу классификации примесей по их поведению в процессе отгонки основы пробы.

Основные допущения модели

Основные допущения модели следующие.

- В процессе отгонки реализуется квазиравновесный режим, который на разных стадиях отгонки может отвечать различному сочетанию конденсированных фаз и, соответственно, разному составу газовой фазы.
- Поведение примеси определяется соотношением скоростей переноса в газовую фазу основы и примеси.
- Скорость переноса основы и примеси в газовую фазу пропорциональна количеству вещества n_S на поверхности раздела конденсированной фазы с газом, а также величине $S_P = \sum z_i P_i$, где z_i – количество атомов элемента основы или примеси в формульной единице i -той молекулярной формы вещества в газовой фазе, а P_i – равновесное парциальное давление этой формы.
- Исходный образец представляет собой смесь двух фаз – основы A и примеси B (гетерофазная проба) или гранулы твердого раствора примеси B в основе A .
- Свойства примесей, находящихся в виде отдельных гранул и на поверхности гранул твердого раствора примеси в основе, различаются не существенно.

Отгонка основы гетерофазной пробы

Случай, когда основа пробы и примесь образуют отдельные фазы, реализуется, например, при оценке правильности разрабатываемой методики методом «введено-найдено».

В соответствии со сделанными выше допущениями представим скорости перехода основы A и примеси B в газовую фазу соотношениями:

$$v_A = \frac{-dn_A}{dt} = k_A n_{S,A} S_{P,A} \quad (1)$$

$$v_B = \frac{-dn_B}{dt} = k_B n_{S,B} S_{P,B}, \quad (2)$$

где n_A и n_B – количества вещества основы и примеси в пробе, соответственно, k_A , k_B – коэффициенты пропорциональности. Из (1) и (2) получим:

$$\frac{v_B}{v_A} = \frac{dn_B}{dn_A} = \frac{k_B n_{S,B} S_{P,B}}{k_A n_{S,A} S_{P,A}}. \quad (3)$$

Для упрощения модели примем, что образец представляет собой порошок, состоящий из равного числа гранул основы и примеси l_B . Разумеется, это допущение носит априорный характер. Оно является вынужденным, так как практически невозможно

определить реальное соотношение чисел гранул основы и примеси в пробе. Вместе с тем, использование подобного допущения в альтернативной модели [2, 3] позволило правильно предсказать поведение примесей. В этом случае количество вещества в одной грануле основы $n_{e,A} = n_A/l_B$, а в одной грануле примеси $n_{e,B} = n_B/l_B$. Нетрудно показать, что количество вещества на поверхности раздела фаз для основы будет: $n_{S,A} = K_A n_{e,A}^{2/3} l_B$, соответственно для примеси: $n_{S,B} = K_B n_{e,B}^{2/3} l_B$. Здесь K_A и K_B – коэффициенты, определяемые формой гранул и плотностью фаз. Полагая, что гранулы основы и примеси имеют одинаковую форму и пренебрегая различием плотности фаз, т.е. полагая $K_A = K_B$, получим:

$$\frac{n_{S,B}}{n_{S,A}} = \left(\frac{n_B}{n_A}\right)^{2/3}.$$

Величину отношения k_B/k_A теоретически оценить достаточно сложно. Однако, как будет показано далее, различие в поведении примесей определяется в основном отношением $S_{P,B}/S_{P,A}$, которое для разных примесей может отличаться на несколько порядков величины (см. табл. 1). Это обстоятельство обеспечивает применимость модели для решения поставленной задачи, несмотря на грубость принятых допущений. Поэтому в дальнейшем примем $k_B/k_A = 1$.

С учетом допущений выражение (3) можно представить в виде:

$$n_B^{-2/3} dn_B = \frac{S_{P,B}}{S_{P,A}} n_A^{-2/3} dn_A \quad (4)$$

После интегрирования этого выражения получим:

$$n_{B,k}^{1/3} - n_{B,n}^{1/3} = (n_{A,k}^{1/3} - n_{A,n}^{1/3}) \frac{S_{P,B}}{S_{P,A}}. \quad (5)$$

Здесь дополнительные индексы n и k отвечают началу и концу эксперимента, соответственно.

Для сопоставления с результатами эксперимента удобно перейти от абсолютных величин количества вещества к мольным долям. Тогда: $x_{B,n} = n_{B,n}/(n_{A,n} + n_{B,n})$, $x_{B,k} = n_{B,k}/(n_{A,k} + n_{B,k})$. Введем величину степени отгонки $q = n_{A,n}/n_{A,k}$. Из этих соотношений нетрудно получить: $n_{B,n} = n_{A,n} x_{B,n} / (1 - x_{B,n})$, $n_{B,k} = n_{A,k} x_{B,k} / (1 - x_{B,k})$.

Описанные преобразования приводят уравнение (5) к виду:

$$\left(\frac{x_{B,n}}{1-x_{B,n}}\right)^{1/3} = (1-q^{-1/3}) \frac{S_{P,B}}{S_{P,A}} + \left[\frac{x_{B,k}}{q(1-x_{B,k})}\right]^{1/3} \equiv Z. \quad (6)$$

Отсюда:

$$x_{B,n} = \frac{Z^3}{1+Z^3}. \quad (7)$$

Для разделения примесей на группы удобно пользоваться критерием γ_1 , представляющим собой отношение мольных долей примеси в концентрате и исходной пробе:

$$\gamma_1 = \frac{x_{B,k}}{x_{B,n}} = x_{B,k} (1+Z^{-3}). \quad (8)$$

Мольная доля примеси в концентрате возрастает в процессе отгонки, если $\gamma_1 > 1$. Наоборот, если $\gamma_1 < 1$, она уменьшается. Величина $\gamma_1 = q$, когда вся примесь остается в концентрате.

Для расчетов по уравнениям (6)-(8) необходима информация о соответствующих величинах отношений $S_{P,B}/S_{P,A}$. Эти величины были получены с использованием

базы данных и программного обеспечения банка данных по свойствам материалов электронной техники – БНД СМЭТ [4, 5], их определяли следующим образом. Для заданных величин валового состава компонентов, температуры и общего давления в виртуальной физико-химической системе рассчитывали параметры равновесия. Исходные количества компонентов подбирали так, чтобы в соответствии с условием реального опыта 99.9% висмута (вследствие взаимодействия его оксида с $\text{HCl}_{(g)}$) находилось в газовой фазе. Это позволило определить основную молекулярную форму основы в конденсированной ($\text{BiCl}_{3(l)}$) и газовой ($\text{BiCl}_{3(g)}$) фазах, а также соответствующее значение $S_{P,A}$. Далее в виртуальную систему вводили избыточное количество примеси вместе с эквивалентным количеством кислорода), и проводили новый расчет для того, чтобы выяснить – какая конденсированная фаза, содержащая примесь, будет находиться в равновесии с основой, какие молекулярные формы примеси будут находиться в газовой фазе, а также значения парциальных давлений пара этих форм. Результаты соответствующих расчетов, а также определенные по ним величины $S_{P,B}/S_{P,A}$ представлены в табл. 1. Примеси Ag, Ni и Pt не были рассмотрены из-за отсутствия необходимых сведений в базе данных [5]. Учитывая, что некоторые из примесей (как собственные, так и введенные) могут иметь различные состояния окисления, а заторможенность окислительно-восстановительных реакций может препятствовать

установлению в системе режима полного равновесия, в ряде случаев расчет проводили для режима «условного» равновесия. Такой режим предполагает, что примесь находится в заданном состоянии окисления, которое не меняется при переходе её в газовую фазу, и некоторые молекулярные формы, отвечающие полному равновесию, не образуются. Результаты расчетов для такого режима отмечены в табл. 1 символом (*). В первом столбце табл. 1 видно, какие из примесей могут переходить в хлориды, а какие остаются в основном в виде оксидов.

Потери примесей при отгонке основы пробы наиболее вероятны для предельно низких концентраций, поэтому в качестве $x_{B,k}$ использовали мольную долю примеси, равную ее пределу обнаружения методом АЭС в 1 мг остатка после отгонки основы. Это дает возможность рассчитать по уравнениям (6)-(8) минимальную мольную долю примеси, которая может быть обнаружена в исходной пробе, и соответствующую величину γ_1 . При расчете, в соответствии с условиями эксперимента [1], было принято: $q = 1000$, $P_{общее} = 1$ атм, $T = 573.15$ К. Результаты расчета величины γ_1 представлены в табл. 1. В первом столбце таблицы показаны конденсированные фазы соединений примесей, которые могут находиться в равновесии с конденсированными фазами соединений висмута. Во втором представлены молекулярные формы примеси, которые вносят

Таблица 1

Результаты применения моделей к процессу концентрирования примесей в Bi_2O_3

Основные молекулярные формы примесей, находящиеся в равновесии с конденсированными фазами соединений висмута	Основные молекулярные формы примесей в газовой фазе	$\frac{S_{P,B}}{S_{P,A}}$	$x_{B,k}$	γ_1	γ_2
$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	AlCl_3	$3.2 \cdot 10^{-12}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{BaCl}_{2(s)}$	BaCl_2	$1.9 \cdot 10^{-21}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{BeO}_{(s)}$	BeCl_2	$9.4 \cdot 10^{-13}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{CaCl}_{2(s)}$	CaCl_2	$7.3 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{CdCl}_{2(s)}$	CdCl_2	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{CoCl}_{2(s)}$	CoCl_2	$2.0 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{CrCl}_{3(s)}$	$\text{CrCl}_3, \text{CrCl}_4$	$2.7 \cdot 10^{-9}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{CuCl}_{2(s)}$	$\text{Cu}_4\text{Cl}_4, \text{Cu}_5\text{Cl}_5$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^2$	4.6
* $\text{CuCl}_{2(s)}$	CuCl_2	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$9.2 \cdot 10^2$
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}, \text{FeCl}_{2(s)}$	Fe_2Cl_6	0.51	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	1
* $\text{FeCl}_{2(s)}$	FeCl_2	$4.2 \cdot 10^{-8}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
* $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	Fe_2Cl_6	9.6	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	1
$\text{Ga}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{GaCl}_3, \text{Ga}_2\text{Cl}_6$	1.8	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$	1
$\text{GeO}_{2(s)}$	GeCl_4	5.1	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	1
$\text{InCl}_{3(s)}$	$\text{InCl}_3, \text{In}_2\text{Cl}_6$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	2.4	1
$\text{MgCl}_{2(s)}$	MgCl_2	$3.3 \cdot 10^{-12}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{MnCl}_{2(s)}$	MnCl_2	$4.1 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
$\text{MoO}_{3(s)}$	MoO_2Cl_2	5.2	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	1
$\text{PbCl}_{2(s)}$	PbCl_4	0.59	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	1
* $\text{PbCl}_{2(s)}$	PbCl_2	$7.5 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$9.7 \cdot 10^2$
* $\text{PbO}_{2(s)}$	PbCl_4	12.0	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	1
$\text{TiO}_{2(s)}$	$\text{TiCl}_{4(g)}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$9.8 \cdot 10^2$	$2.1 \cdot 10^2$
$\text{V}_2\text{O}_{4(s)}$	VOCl_3	3.2	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	1
$\text{WO}_{3(s)}$	WO_2Cl_2	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^2$	2.1
$\text{ZnCl}_{2(s)}$	ZnCl_2	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^2$	2
$\text{ZrO}_{2(s)}$	ZrCl_4	$2.9 \cdot 10^{-9}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$

основной вклад в процесс перевода примеси в газовую фазу. В четвертом столбце приведены минимальные мольные доли примеси, которые могут быть определены

в концентрате (эти величины использовались при определении γ_1 по (6)-(8)).

Отгонка основы пробы, состоящей из гранул твердого раствора примеси в основе

Поскольку в пробе содержится весьма малая доля примеси, последняя не оказывает заметного влияния на процесс отгонки основы. Поэтому скорость отгонки основы здесь, как и ранее, будет описываться соотношением (1). Далее предполагается, что для гранул пробы выполняется соотношение $n_{S,A} = k_f n_A^{2/3}$, где k_f – коэффициент пропорциональности. Полагая для простоты, что гранулы имеют кубическую форму, можно оценить этот коэффициент соотношением:

$$k_f \approx 6D \left(\frac{m}{\rho N_0} \right)^{1/3}$$

(D – дисперсность исходной пробы, см^{-1} ; m – масса ее основы, г; ρ – плотность основы, г/см^3 , N_0 – число Авогадро). Хотя в процессе отгонки основы величины D и m меняются, величина k_f для монодисперсной пробы остается постоянной из-за очевидного соотношения: $D(m/\rho)^{1/3} = DV^{1/3} = \text{const}$ (V – объем пробы).

В дополнение к сделанным ранее допущениям будем считать, что примесь может переходить в газовую фазу только с поверхности гранулы пробы и не образует на этой поверхности трехмерных агломератов. В этом случае скорость изменения количества вещества примеси на поверхности гранул можно описать выражением:

$$- \frac{dn_{S,B}}{dt} = \frac{dn_A}{dt} x_{B,H} + k_B n_{S,B} S_{P,B} \quad (9)$$

Здесь $x_{B,H}$ – мольная доля примеси в исходной пробе, k_B – величина, аналогичная k_A в (1). Первое слагаемое правой части выражения (9) отвечает приращению количества вещества примеси на поверхности раздела фаз в результате отгонки основы, а второе – уменьшению этого количества в связи с переходом части примеси в газ. С учетом сделанных допущений из (1) и (9) получается:

$$\frac{dn_{S,B}}{dn_A} = \frac{k_B}{k_A k_f} \frac{S_{P,B}}{S_{P,A}} n_{S,B} n_A^{-2/3} - x_{B,H} \quad (10)$$

Общее решение уравнения (10) имеет вид:

$$n_{S,B} = \exp(un_A^{1/3}) [C - x_{B,H} \int \exp(-uy^{1/3}) dy] \quad (11)$$

Здесь $u = \frac{3k_B}{k_A k_f} \frac{S_{P,B}}{S_{P,A}}$, C – постоянная

интегрирования. Если исходная проба содержала n_A^0 моль основы и при отгонке основы вся примесь остается в концентрате, то $u \rightarrow 0$ и $n_{S,B} = x_{B,H} (n_A^0 - n_A)$.

Это означает, что в уравнении (11) $C = 0$. Таким образом, частное решение уравнения (10), определяющее величину $n_{S,B}$ после отгонки количества вещества основы от n_A^0 до n_A , можно представить в виде:

$$n_{S,B} = x_{B,H} \int_{n_A}^{n_A^0} \exp[u(n_A^{1/3} - y^{1/3})] dy \quad (12)$$

Текущая мольная доля примеси в пробе определяется соотношением:

$$x = (x_{B,H} n_A + n_{S,B}) / (n_A + x_{B,H} n_A + n_{S,B}) \quad (13)$$

Используя выражения (12), (13) и метод численного интегрирования, можно рассчитать параметр

концентрирования в пробе твердого раствора:

$$\gamma_2 = x_{B,K} / x_{B,H}$$

Допущения и величины параметров, принятые при расчете величины γ_2 : $n_A^0 = 2m_H/M$, $n_A = 2m_K/M$, где $m_H = 1$ г и $m_K = 0,001$ г – массы основы в пробе в начале и конце эксперимента [1], M – молярная масса оксида висмута¹, $D = 100 \text{ см}^{-1}$, $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$, $T = 573,15 \text{ К}$, $k_B/k_A = 1$. Результаты расчета величины γ_2 представлены в табл. 1. Величины $x_{B,H}$, использованные для определения γ_2 по (12), (13), связаны с величинами $x_{B,K}$ соотношением: $x_{B,H} = x_{B,K}/1000$.

В первую группу примесей выделим те из них, для которых выполняется соотношение $\gamma_1, \gamma_2 \approx 1000$. Для выбранных условий при полном равновесии это примеси Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Mg, Mn и Zr. При условном равновесии в эту группу попадают также Pb(II), Cu(II) и Fe(II). Примеси данной группы в обоих типах проб при отгонке основы должны практически полностью оставаться в концентрате.

Во вторую группу выделим примеси, для которых $\gamma_1 \leq 1$, $\gamma_2 \approx 1$. При полном равновесии это примеси Fe, Ga, Ge, In, Mo, Pb и V. При условном равновесии в эту группу попадают Fe(III) и Pb(IV). Такие примеси при отгонке не концентрируются, а почти полностью переходят в газовую фазу. Для большинства подобных примесей $\gamma_1 \ll \gamma_2$. Это связано с тем, что в гетерофазной пробе примесь может полностью перейти в газовую фазу, тогда как в случае твердого раствора примесь всегда останется внутри гранул концентрата, поэтому $\gamma_{2,min} = 1$.

В третью группу из рассмотренных попадают остальные примеси. При полном равновесии это – Cu, Ti, W и Zn. Прогноз для примесей этой группы менее надежен, чем для двух первых. Хотя в целом для примесей данной группы наиболее вероятен частичный переход в газовую фазу, поведение конкретной примеси здесь в существенной мере зависит от типа пробы и содержания примеси в исходном образце. В отличие от примесей второй группы, для примесей третьей группы характерно соотношение $\gamma_1 \gg \gamma_2$. Это означает, что такие примеси будут активнее переходить в газовую фазу из гранул твердого раствора, чем из гетерофазной пробы. Например, Ti и W, согласно табл. 1 почти полностью сохранятся в гетерофазной пробе, однако при отгонке пробы второго типа можно ожидать перехода существенной части этих примесей в газовую фазу. Цинк, вероятно, продемонстрирует частичную потерю в гетерофазной пробе и почти полную потерю в пробе твердого раствора. Объяснить такой эффект можно следующим образом. Рассмотрим сначала судьбу примеси при отгонке проб различного типа в предположении, что примесь не способна переходить в газовую фазу. При отгонке 99,9 % основы пробы, состоящей из гранул твердого раствора, 99,9 % примеси, содержащейся в исходной пробе, окажется на поверхности раздела конденсированной и газовой фаз (на поверхности гранул концентрата). При этом в случае гетерофазной пробы основная часть примеси

¹ Число 2 в этих выражениях отражает то, что, как и в [2], расчет ведется не на моль оксида, а на моль висмута.

по-прежнему будет находиться внутри гранул. Например, если микрогранула содержит 10^6 частиц, то на поверхности такой гранулы будет находиться около 1% частиц. Таким образом, количество вещества примеси на поверхности раздела фаз в первом случае может на несколько порядков превышать аналогичную величину для гетерофазной пробы. Если теперь отказаться от предположения о неспособности примеси переходить в газовую фазу и учесть зависимость скорости перехода примеси в газовую фазу от ее количества на поверхности раздела фаз (соотношения (2) и (9)), природа описанного эффекта становится понятной.

В табл. 2 результаты расчета сопоставлены с экспериментом «введено-найденно» (гетерофазная проба) и данными сравнения результатов анализа пробы, полученными по независимым методикам анализа (твердый раствор). Как и в табл. 1, режим условного равновесия отмечен в табл. 2 символом (*).

Для эксперимента «введено-найденно» в спектрально чистый оксид висмута были введены примеси в концентрации $10^{-3} - 10^{-5}$ % мас. в виде азотнокислых растворов, после чего образец прокачивали при 500°C и анализировали прямым АЭС методом по [6]. Затем 10 мг этого образца добавляли к 1 г спектрально чистого Bi_2O_3 , тщательно перемешивали шпателем и анализировали по методике с концентрированием примесей отгонкой основы пробы. Для учета содержания примесей в спектрально чистом оксиде висмута его анализировали одновременно с пробой, содержащей добавку.

В качестве независимого метода использовали атомно-абсорбционный анализ (ААА) [1].

Как видно из табл. 2, в целом результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом. Исключением являются Cd и Ti. Несовпадение между результатами расчета и экспериментом по этим примесям может быть связано с тем, что из-за отсутствия данных в БнД СМЭТ не принималось во внимание возможное образование в процессе хлорирования гидроксохлорида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ [8] и оксихлорида титана [9].

Моделирование позволяет понять поведение примесей в процессе концентрирования. Так, несмотря на высокое равновесное давление паров AlCl_3 ($t^\circ_{\text{кип.}}=158,7^\circ\text{C}$), BeCl_2 ($t^\circ_{\text{кип.}}=490^\circ\text{C}$) и ZrCl_4 ($t^\circ_{\text{возг.}} = 333^\circ\text{C}$) при температуре отгонки, эти примеси сохраняются в концентрате, потому что такие хлориды не образуются (см. первый столбец табл. 1). Примесь Cu в обоих типах проб скорее всего содержится в виде CuO и не меняет состояние окисления в процессе концентрирования. Что касается примеси Fe, то ее потери объясняются тем, что в обоих типах проб она полностью или частично находится в состоянии окисления (III).

Поведение примеси Pb в гетерофазной пробе (незначительные потери) может быть объяснено тем, что она частично находится в этой пробе в состоянии окисления (IV), в то время как в пробе твердого раствора – в состоянии окисления (II).

Результаты расчета эффективности концентрирования, полученные в настоящей работе для квазиравновесного режима отгонки, согласуются с результатами, полученными в [2] для кинетического режима. Это обстоятельство увеличивает их надежность.

Таблица 2

Сопоставление расчета эффективности концентрирования примесей в Bi_2O_3 и эксперимента

Примесь	Гетерофазная проба			Твердый раствор*		
	γ_1	% мас., приведен 95% доверительный интервал		γ_2	% мас., приведен 95% доверительный интервал	
		Введено	Найдено		Методика [1]	ААА
Al	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Be	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^3$	–	–
Ca	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$(7,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
Cd	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	$1.0 \cdot 10^3$	не опр.	–
Co	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	–
Cr	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
Cu *Cu(II)	$7,4 \cdot 10^2$ $1.0 \cdot 10^3$	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	4,6 $9,2 \cdot 10^2$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(8,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
Fe *Fe(II) *Fe(III)	$2,3 \cdot 10^{-4}$ $1.0 \cdot 10^3$ $2,1 \cdot 10^{-5}$	$(7,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)	1 $1.0 \cdot 10^3$ 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	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Mn	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^3$	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
Pb *Pb(II) *Pb(IV)	$3,4 \cdot 10^{-2}$ $1.0 \cdot 10^3$ $5,6 \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	1 970 1	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
Ti	$9,8 \cdot 10^2$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(4,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^2$	не опр.	–
Zn	730	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)	2	не опр.	–
Zr	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^3$	$(8,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	–

Примечания: н/о – примесь не обнаружена (в скобках указан предел обнаружения), не опр. – примесь данным методом не определяется.

*Образец № гр-01, получен окислением расплава висмута кислородом [7].

Дисперсность пробы может оказывать определенное влияние на результаты концентрирования. В дальнейшем предполагается изучить характер этого влияния.

Выводы

1. Разработана физико-химическая модель процесса концентрирования примесей в Bi_2O_3 химической отгонкой основы пробы в квазиравновесном режиме. В основу модели положен расчет соотношения скоростей переноса в газовую фазу основы и примеси.
2. Результаты расчетов по модели хорошо согласуются с экспериментальными данными.
3. Моделирование позволило выявить влияние состояния

окисления примесей в пробе на их способность концентрированию.

4. Примеси, которые хорошо сохраняются при отгонке основы гетерофазной пробы ($\gamma = 1000$), так же ведут себя в пробах твердого раствора (при условии, что они находятся в одинаковом состоянии окисления). В этом случае метод «введено-найдено» пригоден для оценки метрологических характеристик предлагаемой методики анализа.

5. Можно ожидать, что потери примесей в гетерофазной пробе, для которых $\gamma < 1000$, в пробе твердого раствора будут более значительными. В этом случае метод «введено-найдено» не пригоден для оценки правильности результатов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И.Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с концентрированием примесей реакционной отгонкой основы пробы / И.Р. Шелпакова, Т.А. Чанышева, А.Р. Цыганкова, С.Г. Родионов, Д.Ю. Троицкий, Н.И. Петрова, А.И. Сапрыкин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 8. С. 15-20.
2. Шестаков В.А. Физико-химическое моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы / В.А. Шестаков, И.Р. Шелпакова, В.И. Косяков, А.Р. Цыганкова // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 2. (В печати).
3. Шестаков В.А. К вопросу о физико-химическом моделировании поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы / В.А. Шестаков, И.Р. Шелпакова, В.И. Косяков, А.Р. Цыганкова // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. (В печати).
4. Титов В.А. Об организации информационного обеспечения работ по термодинамическому моделированию процессов технологии твердотельных устройств / В.А. Титов, В.И. Косяков, Ф.А. Кузнецов //

Сб.: Процессы электронного материаловедения. Новосибирск, Наука. 1986. С. 8–16.

5. Титова Е.Ф. Банк данных по свойствам материалов электронной техники. Опыт создания автоматизированной базы термодинамической информации / Е.Ф. Титова, В.А. Титов, А.А. Трунов, Г.А. Коковин, Л.И. Чернявский, Ф.А. Кузнецов // Препринт 90-16. Сиб. отд-ние АН СССР. Ин-т неорганич. химии. Новосибирск, 1990. 44 с.

6. Чанышева Т.А. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы / Т.А. Чанышева, И.Р. Шелпакова // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298-306.

7. Новосёлов И.И. Синтез высокочистого оксида Bi_2O_3 окислением расплава висмута кислородом / И.И. Новосёлов, Ю.В. Шубин // Тез. докл. 13-й конф. им. акад. А.В. Николаева. Новосибирск, 2002. С. 119–120.

8. Cudennec Y. Synthesis and crystal structures of $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ and $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ and relationship to brucite type / Y. Cudennec, A. Riou, Y. Gérault, A. Lecerf // J. of Solid State Chemistry. 2000. V. 151, № 2. P. 308-312.

9. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. С. 156.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов"

MODELING FOR BEHAVIOR OF IMPURITIES IN BISMUTH OXIDE IN THE COURSE OF THEIR CONCENTRATING BY CHEMICAL DISTILLING OFF THE SAMPLE MATRIX

V.A. Shestakov, I.R. Shelpakova, A.R. Tsygankova

The physico-chemical modeling for behavior of impurities in Bi_2O_3 as they are concentrating by chemical distilling off the sample matrix has been carried out. As the basis of the model the calculation of relation between rates of transferring matrix element and impurities into gas phase has been used. The model enables us to classified impurities in groups depending on their capability to concentrating. Calculation results are in good agreement with experimental data. The proposed approach may be useful for modeling of impurities concentrating by chemical distilling off different objects.

Key words: bismuth oxide, concentrating of impurities, distilling off the sample matrix, physico-chemical modeling