

УДК 543.064:063.94

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ФАЗ ПРОБЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ОКСИДОВ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ МАТРИЦЫ

В.А. Шестаков, И.Р. Шелпакова

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

Поступила в редакцию 31 июля 2009 г.

Для оценки влияния дисперсности фаз пробы на результаты анализа оксидов с концентрированием примесей химической отгонкой основы пробы использована физико-химическая модель процесса концентрирования. Рассмотрены случаи гетерофазной пробы, состоящей из гранул основы и гранул примесей, и однофазной – состоящей из гранул твердого раствора примесей в основе. Показано, что зависимость результата концентрирования от дисперсности пробы связана с отношением упругостей паров примеси и основы в условиях концентрирования. В качестве примера рассмотрено концентрирование примесей в оксиде вольфрама. Выделены примеси, для которых результат концентрирования не зависит от дисперсности фаз пробы.

Ключевые слова: высокочистые оксиды, концентрирование примесей, химическая отгонка основы пробы, дисперсность пробы.

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.

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 2-х монографий.

Химическая отгонка основы пробы без ее растворения – один из наиболее эффективных методов концентрирования примесей в высокочистых порошковых оксидах [1]. При использовании этого метода неизбежно встает вопрос о влиянии дисперсности пробы на процесс концентрирования примесей. В настоящей работе проведено теоретическое исследование влияния дисперсности фаз пробы на результаты анализа оксидов с концентрированием примесей отгонкой матрицы. В основу исследования положена модель процесса концентрирования отгонкой матрицы в квазиравновесном режиме, когда конденсированные фазы находятся в равновесии с соответствующими молекулярными формами в газовой фазе [2]. При этом считается, что скорость переноса основы пробы и примеси в газо-

вую фазу пропорциональна количеству молей 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, P_i – равновесное парциальное давление этой формы.

Влияние дисперсности пробы на результаты анализа рассмотрим отдельно для проб твердых растворов и гетерофазных проб. С гетерофазной пробой аналитик имеет дело, например, когда ставит перед собой задачу оценить правильность анализа порошковой пробы оксида методом «введено-найдено». Обычно

примеси вводят в пробу в виде азотнокислого раствора, затем порошок высушивают и прокаливают при 500 °С для перевода примесей в оксиды. При этом примеси не образуют твердого раствора с матрицей пробы «введено» и находятся в ней в виде отдельной фазы (в том числе на поверхности частиц пробы). Иначе говоря, образуется гетерофазная проба.

Случай гетерофазной пробы

Модель, представленная в [2] для гетерофазной пробы оксида, не содержит величину дисперсности ($D, \text{см}^{-1}$) в явном виде, поэтому она была модифицирована. В качестве параметра использовали величину отношения D_B/D_A , где A относится к основе пробы, B – к примеси. Как показано в [2], количество вещества конденсированной фазы основы на границе с газовой фазой в пробе $n_{s,A}$ может быть представлено соотношением

$$n_{s,A} = K_A n_{z,A}^{2/3} l_A.$$

Здесь $K_A, n_{z,A}, l_A$ – соответственно коэффициент пропорциональности, количество молей основы в грануле и число гранул основы в пробе. Аналогично для примеси:

$$n_{s,B} = K_B n_{z,B}^{2/3} l_B.$$

Отметим, что $l_A = n_A^0 / n_{z,A}^0$, где n_A^0 – число молей основы в исходной пробе, а объем гранулы основы в ней $V_{z,A}^0$ связан с дисперсностью соотношением:

$$V_{z,A}^0 = k_A / D^3,$$

где k_A – коэффициент, учитывающий форму гранулы¹. Величина $n_{z,A}^0$ определяется соотношением

$$n_{z,A}^0 = \frac{V_{z,A}^0 \rho_A}{M_A} = \frac{k_A \rho_A}{D_A^3 M_A},$$

где ρ_A, M_A – соответственно плотность и молярная масса основы. Поскольку $n_{z,A} = n_A / l_A$, из представленных соотношений нетрудно получить:

$$n_{s,A} = K_A n_A^{2/3} l_A^{1/3} = K_A n_A^{2/3} D_A \left(\frac{n_A^0 M_A}{k_A \rho_A} \right)^{1/3}.$$

Для примеси может быть записано аналогичное соотношение. Таким образом:

$$\frac{n_{s,B}}{n_{s,A}} = C_{A,B} \frac{D_B}{D_A} \left(\frac{n_B}{n_A} \right)^{2/3} \left(\frac{n_B^0}{n_A^0} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

Здесь $C_{A,B}$ – некоторая постоянная величина, зависящая от свойств основы и примеси.

Опыт моделирования процесса отгонки, а также то, что целью работы не является получение модели, количественно описывающей процесс, позволяет пренебречь влиянием данной величины, поэтому примем: $C_{A,B} = 1$. Далее,

подставляя отношение $\frac{n_{s,B}}{n_{s,A}}$ в выражение, полученное в [2] для отношения $\frac{dn_B}{dn_A}$, интегрируя

последнее и переходя к величинам мольных долей примеси в исходной пробе $x_{B,н}$ и концентрации $x_{B,к}$, получим:

$$\left(\frac{x_{B,н}}{1-x_{B,н}} \right)^{1/3} \left[1 - (1-q)^{-1/3} \frac{D_B S_{P,B}}{D_A S_{P,A}} \right] = \left[\frac{x_{B,к}}{q(1-x_{B,к})} \right]^{1/3} \quad (2)$$

Здесь $q = \frac{n_A^0}{n_{A,к}}$, где $n_{A,к}$ – количество молей основы в концентрате (все расчеты проводились для $q = 1000$).

В реальных ситуациях $x_{B,н}, x_{B,к} \ll 1$. Поэтому, пренебрегая этими величинами по сравнению с единицей, получим: $x_{B,к} = q x_{B,н} w^3$, где

$$w = 1 - (1-q)^{-1/3} \frac{D_B S_{P,B}}{D_A S_{P,A}}.$$

Для оценки способности примеси к концентрированию, как и в [2], использовали величину $\gamma_1 = x_{B,к} / x_{B,н}$. Заметим, что если смесь не переходит в газовую фазу то $S_{P,B} = 0$, $w = 1$ и $\gamma_1 = q$. Формально возможно $w < 0$. Однако, поскольку $x_{B,к} \geq 0$, физический смысл такого результата состоит в том, что при соответствующих входных параметрах процесса отгонки смесь полностью переходит в газовую фазу до окончания эксперимента. Поэтому параметр концентрирования γ_1 определяется следующим образом:

$$\gamma_1 = x_{B,к} / x_{B,н} = \begin{cases} qw^3, & \text{при } w \geq 0 \\ 0, & \text{при } w < 0 \end{cases}.$$

Результаты расчета зависимости величины γ_1 от параметра концентрирования D_B/D_A при отгонке гетерофазной пробы оксида вольфрама [1, 3] представлены в табл. 1. В ряде случаев расчет проводили для режима «условного» равновесия. Такой режим предполагает, что смесь находится в заданном состоянии окисления, которое из-за заторможенности окислительно-восстановительных реакций не меняется при переходе её в газовую фазу, и некоторые молекулярные формы, отвечающие полному равновесию, не образуются.

Отметим, что представленный в таблице диапазон значений $10^4 \leq D_B/D_A \leq 10$ отвечает диапазону отношения объемов гранул основы (V_A) и примеси (V_B) от 10^{12} до 10^3 (для пробы, состоящей из двух монодисперсных фракций основы и примеси с гранулами одинаковой формы, справедливо: $V_A/V_B = (D_B/D_A)^3$).

¹ Верхний индекс 0 означает, что параметр отвечает началу эксперимента.

Случай твердого раствора

При построении модели считали, что примесь может переходить в газовую фазу только с поверхности гранулы пробы и не образует на этой поверхности трехмерных агломератов. Поскольку модель, отвечающая этому процессу, подробно изложена в [2, 3], ниже представлены только результирующие соотношения.

Текущая мольная доля примеси в процессе отгонки основы пробы определяется соотношением:

$$x = (x_{B,n} n_A + n_{s,B}) / (n_A + x_{B,n} n_A + n_{s,B}), \quad (3)$$

где n_A - текущее количество молей основы в пробе, $n_{s,B}$ - текущее количество молей примеси на поверхности раздела фаз примесь-газ,

$$n_{s,B} = x_{B,n} \int_{n_A}^{n_{A,n}} \exp[u(n_A^{1/3} - y^{1/3})] dy \quad (4)$$

Здесь $u = \frac{3}{k_f} \frac{S_{P,B}}{S_{P,A}}$, $k_f \approx 6D(\frac{m}{\rho N_0})^{1/3}$, m - масса основы пробы, Γ ; 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: $D(m/\rho)^{1/3} = DV^{1/3} = const$ (V - объем пробы).

Используя (3), (4) и метод численного интегрирования, можно рассчитать параметр концентрирования γ_2 .

Величина дисперсности пробы включена в модель в явном виде, поэтому несложно исследовать ее влияние на результаты концентрирования примесей. Результаты соответствующего расчета показаны в табл. 2.

Таблица 1

Влияние отношения дисперсностей примеси и основы в пробе на концентрирование примесей при отгонке WO_3 (гетерофазная проба)

Примесь	D_B / D_A	10^4	10^3	10^2	10	Группа
	$S_{P,B} / S_{P,A}$	γ_1				
Al	2.3×10^{-6}	9.4×10^2	9.9×10^2	1×10^3	1×10^3	1
Ba	5.5×10^{-18}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Be	3.4×10^{-8}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Bi	6.1×10^{-1}	0	0	0	0	2
Ca	1.6×10^{-14}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Cd	4.1×10^{-7}	9.9×10^2	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Co	7.4×10^{-8}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Cr	2.0×10^{-7}	9.9×10^2	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
*Cu ¹⁺	6.0×10^{-4}	0	9.7×10^1	8.5×10^2	9.8×10^2	3
*Cu ²⁺	2.0×10^{-5}	5.5×10^2	9.5×10^2	9.9×10^2	1×10^3	3
Cu	6.3×10^{-4}	0	8.1×10^2	8.4×10^2	9.8×10^2	3
Fe	7.4×10^{-1}	0	0	0	0	2
*Fe ²⁺	9.8×10^{-7}	9.7×10^2	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
*Fe ³⁺	6.3×10^{-1}	0	0	0	0	2
Ga	7.1×10^{-1}	0	0	0	0	2
Ge	7.9×10^{-1}	0	0	0	0	2
In	1.1×10^{-1}	0	0	0	1×10^{-3}	2
Mg	3.1×10^{-10}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Mn	1.7×10^{-8}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Mo	4.8×10^{-1}	0	0	0	0	2
Pb	2.4×10^{-5}	4.8×10^2	9.4×10^2	9.9×10^2	1×10^3	3
*Pb ⁴⁺	7.9×10^{-1}	0	0	0	0	2
Sn	7.9×10^{-1}	0	0	0	0	2
Ti	4.5×10^{-1}	0	0	0	0	2
*Ti ⁴⁺	4.6×10^{-1}	0	0	0	0	2
*Ti ³⁺	3.5×10^{-1}	9.1×10^2	9.9×10^2	1×10^3	1×10^3	1
*Ti ²⁺	5.9×10^{-13}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
V	7.7×10^{-1}	0	0	0	0	2
Zn	1.6×10^{-3}	0	0	6.3×10^2	9.6×10^2	3
Zr	1.8×10^{-5}	0	0	5.9×10^2	9.5×10^2	3

Примечание: * - отмечены примеси, для которых расчет проводили для режима «условного» равновесия.

Таблица 2

Влияние дисперсности пробы на концентрирование примесей при отгонке WO_3 (твердый раствор)

Примесь	$D, \text{см}^{-1}$ $S_{P,B} / S_{P,A}$	1×10^2	2×10^2	5×10^2	1×10^3	Группа
		γ_2				
Al	2.3×10^{-6}	8.2×10^2	9.1×10^2	9.6×10^2	9.8×10^2	1
Ba	5.5×10^{-18}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Be	3.4×10^{-8}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Bi	6.1×10^{-1}	1	1	1	1	2
Ca	1.6×10^{-15}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Cd	4.1×10^{-7}	9.7×10^2	9.8×10^2	9.9×10^2	1×10^3	1
Co	7.4×10^{-8}	9.9×10^2	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Cr	2.0×10^{-7}	9.8×10^2	9.9×10^2	1×10^3	1×10^3	1
*Cu ¹⁺	6.0×10^{-4}	1.5	2.2	6.7	2.6×10^1	3
*Cu ²⁺	2.0×10^{-5}	2.1×10^2	4.4×10^2	7.1×10^2	8.4×10^2	3
Cu	6.3×10^{-4}	1.5	2.1	6.2	2.3×10^1	3
Fe	7.4×10^{-1}	1	1	1	1	2
*Fe ²⁺	9.8×10^{-7}	9.2×10^2	9.6×10^2	9.8×10^2	9.9×10^2	1
*Fe ³⁺	6.3×10^{-1}	1	1	1	1	2
Ga	7.1×10^{-1}	1	1	1	1	2
Ge	7.9×10^{-1}	1	1	1	1	2
In	1.1×10^{-1}	1	1	1	1	2
Mg	3.1×10^{-10}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Mn	1.7×10^{-8}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
Mo	4.8×10^{-1}	1	1	1	1	2
Pb	2.4×10^{-5}	1.6×10^2	3.8×10^2	6.7×10^2	8.2×10^2	3
*Pb ⁴⁺	7.9×10^{-1}	1	1	1	1	2
Sn	7.9×10^{-1}	1	1	1	1	2
Ti	4.5×10^{-1}	1	1	1	1	2
*Ti ⁴⁺	4.6×10^{-1}	1	1	1	1	2
*Ti ³⁺	3.5×10^{-6}	7.4×10^2	8.6×10^2	9.4×10^2	9.7×10^2	1
*Ti ²⁺	5.9×10^{-13}	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1×10^3	1
V	7.7×10^{-1}	1	1	1	1	2
Zn	1.6×10^{-3}	1.2	1.3	2.1	4.4	3
Zr	1.8×10^{-3}	1.1	1.3	1.9	3.7	3

Примечание: * - отмечены примеси, для которых расчет проводили для режима «условного» равновесия.

Обсуждение полученных результатов

Анализ данных табл. 1 и 2 позволяет уточнить представленное в [2] разделение примесей по их способности к концентрированию по заданной методике на группы. Важно, что согласно расчету примесь попадает в ту или иную группу независимо от того, находится она в пробе твердого раствора или в виде отдельной фазы в гетерофазной пробе. Очевидно, что деление на группы зависит от объекта и конкретной методики анализа. Ниже приведено деление на группы для методики анализа WO_3 [1, 3].

В 1-ю группу включим примеси, для которых $\gamma_1 \approx \gamma_2 \approx 1 \times 10^3$ независимо от дисперсности пробы, т.е. примеси, практически полностью остающиеся в концентрате. В WO_3 это примеси Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe²⁺, Mg, Mn, Ti³⁺, Ti²⁺ (для примесей Al и Fe²⁺ мы пренебрегли срав-

нительно небольшим отличием γ от 1×10^3). Эта группа примесей характеризуется величиной отношения $S_{P,B} / S_{P,A} < 5 \times 10^{-6}$.

Во 2-ю группу выделим примеси, для которых независимо от дисперсности пробы $\gamma_1 \approx \gamma_2 \leq 1^{22}$. Это примеси, полностью переходящие в газовую фазу в процессе отгонки основы пробы, для них характерно $S_{P,B} / S_{P,A} > 0.1$: Bi, Fe, Fe³⁺, Ga, Ge, In, Mo, Pb⁴⁺, Sn, Ti, Ti⁴⁺, V.

В 3-ю группу попадают все остальные примеси. Для методики анализа WO_3 эти примеси (Cu, Cu¹⁺, Cu²⁺, Pb, Zn, Zr) характеризуются величиной $5 \times 10^{-6} < S_{P,B} / S_{P,A} < 0.1$ и сохраняются в концентрате лишь частично. Для примесей этой

2 Причины, по которым минимальное значение параметра γ для гетерофазной пробы равно 0, а для пробы из гранул твердого раствора равно 1, подробно рассмотрены в [2].

группы изменение величины D_B / D_A в гетерофазной пробе может существенно повлиять на результаты их концентрирования: уменьшение отношения D_B / D_A приводит к увеличению γ . В пробе, состоящей из гранул твердого раствора примесей в основе, к увеличению параметра γ для примесей 3-ей группы приводит возрастание дисперсности пробы D .

Как правило, мы не знаем величину D и, кроме того, пробы не монодисперсны. Именно поэтому метод «введено-найденно» не пригоден для оценки величины потерь элементов 3-ей группы. Лишь примеси этой группы, у которых величина γ близка к 1000, могут быть определены, однако следует иметь в виду, что при этом результат может быть занижен и тем больше, чем ниже дисперсность пробы.

В отличие от 3-ей группы, метрологические характеристики методики анализа для примесей 1-ой группы могут быть уверенно оценены методом «введено-найденно». Отметим, что при использовании этого метода необходимо иметь в виду состояние окисления примеси в пробе.

Выводы

Теоретически исследовано влияние дисперсности пробы на результаты анализа оксидов с концентрированием примесей отгонкой матрицы. В основу исследования положена модель процесса концентрирования отгонкой матрицы в квазиравновесном режиме.

На примере концентрирования примесей в оксиде вольфрама по методике [1, 3] отгонкой основы пробы показано, что дисперсность пробы не влияет на эффективность концентрирования определяемых примесей.

Показано, что метод «введено-найденно» может быть использован при оценке метрологических характеристик методики анализа высокочистых оксидов с концентрированием примесей отгонкой основы пробы. Определены ограничения этого метода.

Очевидно, что интервалы величин $S_{P,B} / S_{P,A}$, определяющие попадание примеси в ту или иную группу, останутся теми же для химической отгонки основы пробы других оксидов. Поэтому полученные в данной работе результаты носят общий характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сапрыкин А.И. и др. Методы аналитического обеспечения технологий получения высокочистых оксидов // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2008. № 6, ч. 1. С. 222-226.
2. Шестаков В.А. и др. Моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы // Аналитика и контроль. 2008. Т.12, № 3-4. С.101-106.
3. Shelpakova I. and all. Analysis procedure of tungsten oxide with concentration of impurities by distilling off the matrix and physicochemical modeling of impurities behavior in this process // J. Anal. Atom. Spectrom. 2010 (в печати)

EFFECT OF SAMPLE PHASE DISPERSITY ON RESULTS OF OXIDE ANALYSIS WITH CONCENTRATION OF IMPURITIES BY DISTILLING OF THE MATRIX

V.A. Shestakov, I.R. Shelpakova

To evaluate the effect of sample phase dispersity on results of oxide analysis with concentration of impurities applying distilling off the sample matrix, a physico-chemical model of the concentration was used. The cases of a hetero-phase sample consisting of granules of matrix and impurities, as well as those of a single-phase sample consisting of granules of solid solution of impurities in the matrix have been considered. It has been shown that the dependence of concentration results on the sample dispersity is controlled by the relation between the vapor pressures of the impurities and matrix under concentration conditions. As an example, the concentration of impurities in tungsten oxide has been considered. The impurities were singled out for which the concentration result was independent of dispersity.

Key words: high purity oxides, concentration of impurities, chemical distilling off the sample matrix, sample phase dispersity