

УДК 543.423:063.94:546.78

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЭТОМ ПРОЦЕССЕ

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

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3
shelp@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 2 июля 2010 г.

С целью концентрирования примесей в триоксиде вольфрама применена отгонка основы пробы в виде летучих оксохлоридов вольфрама, которые образуются при взаимодействии пробы с газообразным четырёххлористым углеродом. Хлорирование проводили в проточном реакторе, к остатку после отгонки основы пробы добавляли спектроскопический буфер и анализировали полученный концентрат примесей методом эмиссионного спектрального анализа. Проведено физико-химическое моделирование поведения примесей в процессе концентрирования в предположении, что отгонка осуществляется в квазиравновесном режиме. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: триоксид вольфрама, концентрирование примесей, отгонка основы пробы, физико-химическое моделирование.

Шелпакова Ирина Рудольфовна – главный научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. 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, двух монографий.

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 120 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах и сборниках.

Цыганкова Альфия Рафаэльевна – младший научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН.

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

Автор 7 статей.

Петрова Наталья Ивановна – научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: атомно-абсорбционный анализ, определение примесного состава высокочистых веществ.

Автор 30 статей.

ВВЕДЕНИЕ

Триоксид вольфрама WO_3 используется в качестве исходного материала для синтеза монокристаллов вольфрамата кадмия ($CdWO_4$) и калий-гадолиниевого вольфрамата, активированного неодимом ($\alpha-KGd(WO_4)_2-Nd^{3+}$). Кристаллы применяют в детекторах для регистрации гамма-излучения, в компьютерной томографии, для генерации лазерного излучения в области небольших энергий накачки, а также в других областях науки и техники. Известно, что неизоморфные примеси Al, Si и As на уровне концентраций ниже 10^{-3} % мас. влияют на рост кристаллов, тогда как примеси Cr, Fe, Ni, Mn и др. еще на более низком уровне концентраций влияют на их радиационную стойкость, сцинтилляционные и оптические свойства. Перспективным материалом для изготовления ИК оптики являются стекла системы TeO_2-WO_3 , причем содержание переходных металлов в прекурсорах для этих стекол не должно превышать 10^{-5} % мас. Влияние большинства элементов-примесей на функциональные свойства материалов предстоит изучить. Этим обусловлена актуальность разработки многоэлементных методик определения примесного состава триоксида вольфрама с низкими пределами обнаружения примесей.

Одним из эффективных методов определения примесного состава оксида вольфрама является атомно-эмиссионный спектральный (АЭС анализ). В современной литературе описана методика прямого АЭС анализа триоксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйного дугового плазматрона [1]. Для определения широкого круга примесей в дуге постоянного тока с пределом обнаружения в интервале 10^{-5} - 10^{-3} % мас. (для отдельных примесей - 10^{-6} % мас.), авторами использована способность вольфрама образовывать труднолетучий карбид. Определение Mo и Re проводят в двухструйной дуговой плазме, пределы

обнаружения составляют $\sim 10^{-3}$ % мас. Для достижения низких пределов обнаружения примесей методом АЭС анализа целесообразно их предварительное концентрирование. С этой целью в работе [2] предложена отгонка основы пробы в виде летучего WF_6 , образующегося при взаимодействии пробы с парами дифторида ксенона в условиях автоклава. В настоящей работе нами предлагается существенно более простой способ концентрирования примесей в WO_3 : отгонкой основы пробы в виде легколетучих оксохлоридов вольфрама. Хлорирующим агентом служит четыреххлористый углерод. С целью понимания поведения примесей при их концентрировании проведено физико-химическое моделирование этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура

Установка для отгонки основы пробы представлена на рисунке. В установку входят источник паров CCl_4 (марка ос.ч): капельная воронка и круглодонная колба при постоянном нагреве (~ 100 °C); трубчатая печь сопротивления диаметром 65 мм; реактор. В реакторе на подставке размещаются чашки с пробами (навеска пробы 1 г). Кроме того, в установку входят холодильник для улавливания продуктов реакции и склянка Дрекселя, заполненная раствором щелочи для поглощения фосгена, образующегося в процессе хлорирования WO_3 . Все части установки соединены керн-шлифами и выполнены из кварца. Для измерения температуры использовали термопару хромель-алюмель (температуру измеряли непосредственно под чашкой с пробой).

АЭС анализ проводили на спектрографе PGS-2 с решёткой 900 штр/мм, оснащённом многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) [3], источник возбуждения – дуга постоянного тока (13.5 А) с графитовыми электродами.

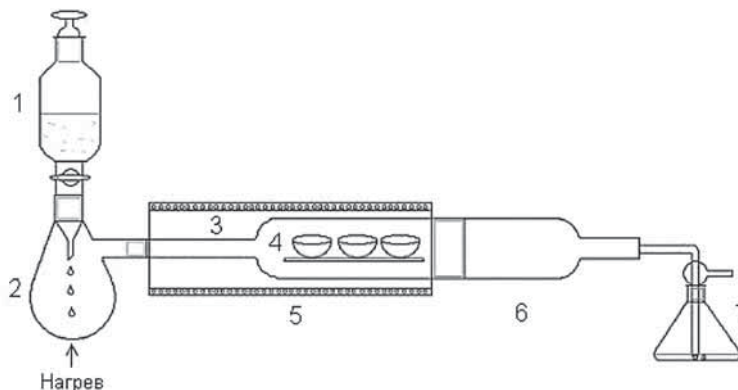


Рис. Схема установки для отгонки основы пробы триоксида вольфрама: 1 – капельная воронка; 2 – колба для испарения CCl_4 ; 3 – реактор; 4 – чашки с пробами; 5 – трубчатая печь сопротивления; 6 – холодильник; 7 – склянка Дрекселя

Материалы и химические реактивы

В работе использовали:

- дважды перегнанную концентрированную соляную (~12M) и азотную (~14M) кислоты; перегонку кислот проводили суббойлерной дистилляцией;
- хлорид натрия NaCl марки ос.ч. 6-4;
- спектрально чистый графитовый порошок марки ос.ч 7-4 (г.п.);
- графитовые электроды марки ос.ч 7-4 (нижний электрод с кратером глубиной 2,5 мм и диаметром 4 мм, верхний электрод заточен на усеченный конус).

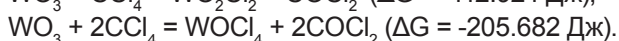
Образцы сравнения

Образцы сравнения (ОС) приготовлены на основе графитового порошка, содержащего примеси в диапазоне концентраций 10^{-6} - 10^{-2} % мас. и усиливающую добавку NaCl (4 % мас.).

Методика эксперимента

Отгонку основы проводили при температуре 400 °С. Время концентрирования примесей в пробе массой 1 г составляет ~130 минут. К остатку после отгонки основы пробы добавляли смесь азотной и соляной кислот, графитовый порошок (48 мг) и выпаривали под ИК лампой. В качестве усиливающей добавки к графитовому концентрату добавляли хлорид натрия NaCl (4% мас.).

По цвету продуктов реакции (желтый и оранжевый, соответствующие оксохлоридам [4]) можно представить себе реакции, по которым идет процесс:



При изучении влияния остатков основы пробы на найденную концентрацию примесей установлено, что до массы остатка ~1 мг в 50 мг графитового концентрата в пределах случайной погрешности эксперимента остатки основы пробы не оказывают влияния на найденную концентрацию примесей. В дальнейшем отгонку проводили так, чтобы масса остатка не превышала 1 мг.

Подтверждение правильности методики проводили методом «введено-найденно» на искусственных образцах, содержащих широкий круг примесей (Ag, Al, Au, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Sn, Te, Ti, V и Zn) на уровне концентраций 10^{-5} - 10^{-3} % мас. Примеси вводили в виде азотнокислых растворов на чистый образец триоксида вольфрама. Для перевода примесей в оксидную форму образец прокаливали при температуре 500 °С.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Физико-химическое моделирование, использованное в настоящей работе, успешно применялось ранее для исследования поведения примесей в процессе их концентрирования отгонкой основы проб оксидов висмута и молибдена [5, 6]. В основу моделирования положена оценка соотношения скоростей переноса в газовую фазу основы и примеси. Основные предположения – отгонка осуществляется в квазиравновесном режиме, а проба представляет собой монодисперсный порошок из гранул твердого раствора примеси в основе. Разработка и особенности использованной модели подробно изложены в [5, 7]. Основными параметрами, определяющими характер поведения примесей, являются дисперсность пробы¹ и величина $S_{P,B}/S_{P,A}$, где $S_P = \sum z_i P_i$ (z_i – количество атомов элемента основы или примеси в формульной единице i -той молекулярной формы вещества в газовой фазе, P_i – равновесное парциальное давление паров этой формы). Индекс A относится к основе пробы, B – к примеси.

Для расчетов по модели необходима информация о соответствующих значениях отношений $S_{P,B}/S_{P,A}$. Эти значения получены с использованием автоматизированной базы термодинамической информации, созданной в Институте неорганической химии СО РАН [9]. 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, описанного выше, 99.9 % вольфрама вследствие взаимодействия его оксида с $\text{CCl}_{4(g)}$, находилось в газовой фазе. Это позволило определить основную молекулярную форму основы в конденсированной и газовой фазах ($\text{WO}_{3(s)}$ и $\text{WO}_2\text{Cl}_{2(g)}$, соответственно), а также соответствующее значение $S_{P,A}$. Далее в виртуальную систему вводили избыточное количество примеси вместе с эквивалентным количеством кислорода² и проводили новый расчет для того, чтобы выяснить – какая конденсированная фаза, содержащая примесь, находится в равновесии с основой и какие молекулярные формы примеси существуют в газовой фазе. Одновременно определяли значения парциальных давлений пара этих форм для расчета $S_{P,B}$. Результаты этих расчетов, а также

¹ Влияние дисперсности пробы на поведение примесей подробно рассмотрено в [8].

² Эквивалентное количество кислорода определяли по степени окисления примеси в оксиде или хлориде (см. первый столбец табл. 1).

определенные по ним значения $S_{P,B}/S_{P,A}$ представлены в табл. 1. Учитывая то, что некоторые из примесей могут иметь разные состояния окисления, а заторможенность окислительно-восстановительных реакций может препятствовать установлению в системе режима полного равновесия, в ряде случаев расчет проводили для режима «условного» равновесия. Этот режим предполагает, что примесь находится в

Таблица 1

Молекулярные формы примесей в конденсированной и газовой фазах

Основные молекулярные формы примесей, находящиеся в равновесии с конденсированными фазами соединений вольфрама	Основные молекулярные формы примесей в газовой фазе	$S_{P,B}/S_{P,A}$
$Al_2O_{3(s)}$	$AlCl_3$	$2.3 \cdot 10^{-6}$
$BaCl_{2(s)}$	$BaCl_2$	$5.5 \cdot 10^{-18}$
$BeO_{(s)}$	$BeCl_2$	$3.4 \cdot 10^{-8}$
$BiCl_{3(l)}$	$BiCl_3$	0.61
$CaCl_{2(s)}$	$CaCl_2$	$1.6 \cdot 10^{-15}$
$CdCl_{2(s)}$	$CdCl_2$	$4.1 \cdot 10^{-7}$
$CoCl_{2(s)}$	$CoCl_2$	$7.4 \cdot 10^{-8}$
$CrCl_{3(s)}$	$CrCl_4$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
$CuCl_{2(s)}$	$Cu_3Cl_3,$ Cu_4Cl_4	$4.1 \cdot 10^{-5}$
$CuCl_{2(s)}^*$	$CuCl_2$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
$FeCl_{2(s)}^*$	Fe_2Cl_6	0.74
$FeCl_{2(s)}^*$	$FeCl_2, Fe_2Cl_4$	$9.8 \cdot 10^{-7}$
$Fe_2O_{3(s)}^*$	Fe_2Cl_6	0.63
$Ga_2O_{3(s)}$	$GaCl_3$	0.71
$GeO_{2(s)}$	$GeCl_4$	0.79
$InCl_{3(s)}$	In_2Cl_6	0.11
$MgCl_{2(s)}$	$MgCl_2$	$3.1 \cdot 10^{-10}$
$MnCl_{2(s)}$	$MnCl_2$	$1.7 \cdot 10^{-8}$
$MoO_{3(s)}$	MoO_2Cl_2	0.48
$PbCl_{2(s)}$	$PbCl_2, PbCl_4$	$2.4 \cdot 10^{-2}$
$PbCl_{2(s)}^*$	$PbCl_2$	0.97
$PbO_{2(s)}^*$	$PbCl_4$	0.79
$SnO_{2(s)}$	$SnCl_4$	0.79
$TiO_{2(s)}$	$TiCl_4$	0.45
$TiO_{(s)}^*$	$TiCl_2$	$5.9 \cdot 10^{-13}$
$Ti_2O_{3(s)}^*$	$TiCl_3$	$3.5 \cdot 10^{-6}$
$V_2O_{4(s)}, VOCl_{2(s)}$	$VOCl_3$	0.77
$V_2O_{5(s)}^*$	$VOCl_3$	0.90
$ZnCl_{2(s)}$	$ZnCl_2$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
$ZrO_{2(s)}$	$ZrCl_4$	$1.8 \cdot 10^{-3}$

Примечание: * - отмечены результаты расчета для «условного» равновесия при заданной степени окисления примеси.

заданной степени окисления, которая не меняется при переходе её в газовую фазу. Поэтому некоторые молекулярные формы, отвечающие полному равновесию, не образуются.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования поведения примесей в процессе их концентрирования отгонкой основы пробы удобно пользоваться величиной

$\gamma = C_{i,конц} / C_{i,исх}$, где $C_{i,конц}$ и $C_{i,исх}$ – мольные доли примеси в концентрате и исходной пробе, соответственно.

Для расчетов приняли:

- масса исходной пробы 1 г;
- масса концентрата 1 мг;
- дисперсность пробы 200 см^{-1} ;
- плотность основы пробы $\rho = 4.69 \text{ г/см}^3$ [4];
- температура отгонки $T = 673.15 \text{ К}$.

Дисперсность пробы – важный фактор, влияющий на поведение примесей. Согласно расчету это влияние наиболее сильно проявляется для примесей, полностью или частично теряющихся в процессе отгонки основы (величина γ для этих примесей возрастает с увеличением дисперсности), тогда как для примесей, полностью сохраняющихся в концентрате, коэффициент γ не зависит от дисперсности пробы [8]. При расчетах рассматривали полное равновесие с газовой фазой и «условное» равновесие.

Согласно расчету, примеси, для которых $\gamma \approx 1000$, практически полностью остаются в концентрате. Для примесей, легко переходящих в газовую фазу, $\gamma \approx 1$. Это связано с тем, что часть примеси, находящаяся внутри гранул концентрата, сохраняется в концентрате (поэтому $\gamma_{\min} = 1$).

Результаты расчета величины γ по физико-химической модели сравнивали с результатами анализа, полученными по предлагаемой методике, а также с данными независимых методов анализа (по методике [2] и атомно-абсорбционного анализа) и результатами эксперимента «введено - найдено». Для атомно-абсорбционного анализа (**ААА**) триоксид вольфрама восстанавливали водородом при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим растворением в 30 % перекиси водорода. Анализ выполняли на спектрометре Hitachi Z-8000 с использованием электротермической атомизации в графитовой печи и с коррекцией фона по Зеemannу. Примеси Al, Ca и Mg не определяли из-за их высокого содержания в используемом для растворения пероксида водорода; Mo, Pt, Ti, V и Zr - из-за образования труднолетучих карбидов; Ag, Ba, Be, Bi, Ga и In - из-за сильных матричных помех.

Результаты представлены в табл. 2. Как видно из данной таблицы, для примесей Al, Ca, Co, Cr, Mg и Mn наблюдается согласие результатов анализа, полученных по насто-

Таблица 2

Сопоставление результатов, полученных предлагаемым методом, с результатами независимых методов анализа и данными физико-химического моделирования

Аналит	Результаты анализа, % мас			γ, полное равновесие	«Условное» равновесие	
	настоящая методика	[2]	ААА		состояние окисления	γ
Ag	не обн. ($5 \cdot 10^{-8}$)	не обн. ($5 \cdot 10^{-8}$)	не опр.	–	–	–
Al	$(3.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	не опр.	910	–	–
Ba	не обн. ($5 \cdot 10^{-6}$)	не опр.	не опр.	1000	–	–
Be	не обн. ($1 \cdot 10^{-7}$)	не опр.	не опр.	1000	–	–
Bi	не опр.	не обн. ($5 \cdot 10^{-7}$)	не опр.	1	–	–
Ca	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	не обн. ($5 \cdot 10^{-5}$)	не опр.	1000	–	–
Cd	$(3.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	не обн. ($5 \cdot 10^{-6}$)	*	980	–	–
Co	$(5.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	1000	–	–
Cr	$(8.8 \pm 1.8) \cdot 10^{-6}$	не опр.	$8.5 \cdot 10^{-6}$	990	–	–
Cu	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	2.2	Cu ²⁺	440
Fe	$(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(3.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	1	Fe ³⁺ Fe ²⁺	1 960
Ga	не опр.	не опр.	не опр.	1	–	–
In	не опр.	не опр.	не опр.	1	–	–
Mg	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	не опр.	1000	–	–
Mn	$(2.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	1000	–	–
Mo	не опр.	не опр.	не опр.	1	–	–
Ni	$(4.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$8.1 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
Pb	не опр.	не обн. ($1 \cdot 10^{-6}$)	не обн. ($2 \cdot 10^{-6}$)	650	Pb ²⁺ Pb ⁴⁺	660 1
Pt	не обн. ($1 \cdot 10^{-6}$)	не обн. ($4 \cdot 10^{-6}$)	не опр.	–	–	–
Sn	не опр.	не обн. ($1 \cdot 10^{-6}$)	*	1	–	–
Ti	$(8.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-5}$	не опр.	1	Ti ⁴⁺ Ti ³⁺ Ti ²⁺	1 860 1000
V	не опр.	не опр.	не опр.	1	–	–
Zn	не опр.	не обн. ($2 \cdot 10^{-5}$)	*	1.3	–	–
Zr	$(2.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	не опр.	1.3	–	–

Примечания: не обн. – примесь не обнаружена, в скобках указан предел её обнаружения; не опр. – примесь не определяется по данной методике; * – примесь теряется при восстановлении (температура кипения кадмия составляет 766 °С; олова – 220 °С; цинка – 907 °С [4]).

ящей методике, с данными независимых методов, результатами «введено-найдено» и с расчетом по физико-химической модели. Эти примеси уверенно определяются в пробах триоксида вольфрама с концентрированием отгонкой основы пробы в виде оксохлоридов вольфрама. Несколько «выскочившие» результаты по Co (ААС) и по Mn (методика [2]) мы сочли возможным не принять во внимание. Согласно расчету по физико-химической модели, примесь Cd должна оставаться в концентрате, однако подтверждения этому независимыми методами не получено (табл. 2), тогда как эксперимент «введено-найдено» показал полные потери этой примеси (табл. 3). Несоответствие между результатами расчета и экспериментом по Cd может быть связано с тем, что из-за отсутствия информации в банке

данных по свойствам материалов электронной техники (Бнд СМЭТ [9]) не принималось во внимание возможное образование в процессе хлорирования гидроксохлорида кадмия Cd(OH)Cl [10].

Для примеси Cu наблюдается согласие результата, полученного по настоящей методике, с результатом как по методике [2], так и по прямой методике ААА, однако расчет предполагает частичные потери этой примеси, не зависящие от ее концентрации. Объяснением противоречия расчета и эксперимента может быть то, что для этой примеси реализуется не квазиравновесный режим, а кинетический. Возможно также образование в процессе эксперимента конденсированной термодинамически устойчивой фазы, содержащей Cu, что не было принято во

Таблица 3

Результаты эксперимента «введено-найдено», $P = 0.95$, $n = 5$, % мас.

Элемент	Введено	Найдено
Ag	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
Al	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
Ba	$(6.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	$(7.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$
Be	$(4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	$(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$
Ca	$(7.6 \pm 1.0) \cdot 10^{-5}$	$(8.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
Cd	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	не обн. ($5 \cdot 10^{-7}$)
Co	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(4.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$
Cr	$(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(2.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$
Cu	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(2.0 \pm 1.1) \cdot 10^{-6}$
Mg	$(3.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$
Mn	$(7.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$
Ni	$(6.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	$(5.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$
P	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
Pt	$(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$

Примечание: не обн. – примесь не обнаружена, в скобках указан предел её обнаружения

внимание из-за отсутствия необходимой информации в банке данных.

Примеси Fe и Ti согласно расчету в процессе отгонки основы пробы могут теряться, если они находятся в пробе в степени окисления 3^+ и 4^+ , соответственно. Согласно экспериментальным данным (сравнение с данными ААА и методики [2]) потери обеих примесей в процессе отгонки основы значительны, что свидетельствует о том, что эти примеси частично находятся в указанных степенях окисления. Сопоставляется с экспериментом также расчет поведения Zr: потеря этой примеси в процессе отгонки основы значительна. Расчет для Pb свидетельствует о частичной или полной потере этой примеси. Результат для примеси Ni по настоящей методике в пределах доверительной вероятности совпадает с методикой [2]. Кроме того, сохранение в концентрате этой примеси, как и примесей Ag, Ba, Be, P и Pt, показано экспериментом «введено-найдено» (табл. 3).

Примеси Bi, Ga, In, Mo, Sn, V и Zn по расчету полностью или частично теряются при от-

гонке основы пробы за счет образования легколетучих хлоридов.

Таким образом, физико-химическая модель способствует пониманию поведения примесей при их концентрировании, в частности, пониманию роли степени окисления примеси в пробе, и повышает надежность выводов о возможности их определения по предлагаемой методике.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ

В табл. 4 приведены данные о пределах обнаружения C_{\min} определяемых примесей. Из перечисленных примесей содержание в контрольном опыте обнаруживается только для Al, для остальных примесей предел обнаружения в пробах триоксида вольфрама получен делением предела обнаружения в графитовом порошке на коэффициент концентрирования ($K = 20$).

Внутрилабораторная прецизионность анализа для всех примесей не превышает 0.2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено концентрирование примесей в WO_3 отгонкой основы пробы в виде летучих оксохлоридов вольфрама, образующихся при взаимодействии WO_3 с парами четыреххлористым углеродом. Анализ концентрата микропримесей выполняется методом дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа. Для понимания поведения примесей в процессе концентрирования использована физико-химическая модель, в основу которой положен расчет соотношения скоростей переноса в газовую фазу основы и примесей. Сопоставление результатов анализа, полученных предлагаемым методом с результатами независимых методов анализа и данными физико-химического моделирования; показало хорошее совпадение результатов.

Авторы благодарят В.Г. Пименова за выполнение химико-спектрального анализа по методике [2].

Таблица 4

Пределы обнаружения определяемых примесей, % мас.

Примесь	Аналитическая линия, нм	C_{\min}	Примесь	Аналитическая линия, нм	C_{\min}
Ag	328,07	$5 \cdot 10^{-8}$	Cu	327,40	$1 \cdot 10^{-7}$
Al	309,27	$1 \cdot 10^{-6}$	Mg	280,27	$1 \cdot 10^{-6}$
Ba	233,53	$5 \cdot 10^{-6}$	Mn	279,48	$1 \cdot 10^{-7}$
Be	234,86	$1 \cdot 10^{-7}$	Ni	305,08	$1 \cdot 10^{-6}$
Ca	317,93	$5 \cdot 10^{-6}$	P	214,91	$5 \cdot 10^{-5}$
Co	242,49	$1 \cdot 10^{-6}$	Pt	205,94	$2 \cdot 10^{-6}$
Cr	284,32	$1 \cdot 10^{-6}$			

ЛИТЕРАТУРА

1. Комисарова Л.Н., Моисеенко Е.П., Заксас Н.П., Сапрыкин А.И. Прямой анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 73-81.
2. Lipatova M.M., Pimenov V.G. Analysis of the compounds of tellurium (IV), tungsten (VI) and telluride glasses of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ system by atomic-emission method // Book of Abstracts ICAS-2006 International Congress on Analytical Sciences, 25-30 June, 2006. Moscow, Russia. V. 1. P. 35-36.
3. Лабусов В.А., Попов В.И., Бехтерев А.В. и др. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 110-115.
4. Справочник химика: в 3 т. М.: Госхимиздат, 1951. Т. 1. 1142 с.
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. 101-196.
6. Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Сапрыкин А.И. Химико-спектральный анализ высокочистого триоксида молибдена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010 (в печати).
7. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И. Физико-химическое моделирование поведения примесей при их концентрировании отгонкой основы пробы триоксида молибдена // Ж. аналит. химии. 2010 (в печати).
8. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р. Влияние дисперсности фаз пробы на результаты анализа оксидов с концентрированием примесей отгонкой матрицы // Аналитика и контроль. 2009. Т. 14, № 3. С. 1-5.
9. Титова Е.Ф., Титов В.А., Трунов А.А., Коковин Г.А., Чернявский Л.И., Кузнецов Ф.А. Банк данных по свойствам материалов электронной техники. Препринт 90-16. Новосибирск: Сиб. отд-ние АН СССР. Ин-т неорганич. химии, 1990. 44 с.
10. Srivastava O.K., Secco E.A. Studies on metal hydroxy compounds. IV. Infrared spectra of cadmium derivatives $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdOHCl , and CdOHF // Can. J. Chem. 1967. V. 45. P. 3199-3201.

ANALYSIS PROCEDURE OF TUNGSTEN OXIDE WITH CONCENTRATION OF IMPURITIES BY DISTILLING OFF THE MATRIX AND PHYSICOCHEMICAL MODELING OF IMPURITY BEHAVIOR IN THIS PROCESS

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

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
Ac. Lavrentyev ave. 3, Novosibirsk, 630090, Russia.*

With the aim to lower detection limits for impurities in high-purity WO_3 , preliminary concentration of the impurities has been suggested using the method of distilling off a sample matrix in the form of volatile oxychloride. The concentrate obtained was analyzed by the method of d.c.arc atomic emission spectral analysis. For impurities Ag, Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, P and Pt, detection limits were attained in the range from $n \cdot 10^{-8}$ to $n \cdot 10^{-6}$ wt%. Physicochemical modeling of behavior of impurities in the process of concentration was performed on the assumption that distilling off was implemented in a quasi-equilibrium regime. The model allows understanding the mechanism of the process as well as dividing the impurities into groups by their ability to concentration. The model also provides prediction of the effect of process parameters and the oxidation state of impurity element in a sample on concentration efficiency.

Key words: tungsten oxide, concentration of the impurities, distilling off a sample matrix, physicochemical modeling