

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИИ РЕНИЯ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

П.В. Зайцева, А.А. Пупышев

*Физико-технологический институт Уральского федерального университета
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
pupyshev@dpt.ustu.ru*

Поступила в редакцию 6 сентября 2012 г.

Выполнено термодинамическое моделирование термохимических процессов атомизации рения в графитовой печи. Результаты показывают низкую максимальную степень атомизации рения и хорошо подтверждают экспериментальные данные по плохой чувствительности его электротермического атомно-абсорбционного определения. Это обусловлено образованием на стадии пиролиза тугоплавкого металлического рения и, в случае реальных проб, его разбавленных конденсированных растворов с молибденом и карбидами молибдена.

Ключевые слова: рений, графитовая печь, температуры стадии пиролиза и атомизации, эффективность атомизации, помехи молибдена.

Зайцева Полина Владимировна – аспирант кафедры «Физико-химических методов анализа» физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Область научных интересов – аналитическая химия, исследование термохимических процессов в атомизаторах.

Автор 6 научных публикаций.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Область научных интересов – изотопный, элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор более 400 научных публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Нам удалось обнаружить лишь небольшое число публикаций по экспериментальному определению рения методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией элементов.

В 1978 г. был опубликован EPA Method 264.2 [1] по определению рения в природных и сточных водах с использованием электротермической атомизации в графитовой печи: температура стадии пиролиза – 300 °С, температура стадии атомизации – 2800 °С, предел обнаружения – 0.2 мг/дм³; диапазон определяемых концентраций – (0.5-5.0) мг/дм³.

В 1987 авторами работы [2], по их словам – методом «проб и ошибок», была подобрана температурно-временная программа определения рения на уровне наногрмм в морской воде и отложениях после анионообменного концентрирования и отделения от сопутствующих элементов. Остаточное количество молибдена, сорбирующегося вместе с рением и мешающего его определению, термически

отгоняли в графитовой печи при 1500 °С перед стадией атомизации рения. Достаточно протяженный во времени пик атомного поглощения рения был получен лишь при предельно высокой температуре стадии атомизации в графитовой печи – 2800 °С. Инструментальный предел обнаружения рения при этом составил 0.5 нг.

Но в опубликованной на следующий год работе [3] говорится о безуспешности попыток измерения атомно-абсорбционного сигнала рения с использованием электротермической атомизации в графитовой печи, что подтверждает, по мнению авторов [3], выдвинутое ранее предположение [4, 5] о невозможности испарения в графитовой печи рения, восстановленного из его солей до металлического состояния в токе аргона во время термической обработки (стадия пиролиза). Однако позднее авторы работы [6] все-таки смогли получить сигнал атомного поглощения рения и установить температуры стадии пиролиза (800 °С) и стадии атомизации (2800 °С).

Нам не удалось найти опубликованных работ по теоретическому исследованию электротермической атомизации рения в графитовой печи. Поэтому целью данной работы было теоретическое изучение термохимического поведения рения на стадиях пиролиза и атомизации в графитовой печи.

Термодинамическое моделирование атомизации рения в графитовой печи

Теоретическое изучение термохимических процессов, протекающих при атомизации рения в графитовой печи, выполнено методом термодинамического моделирования с использованием алгоритма и допущений, изложенных в [7, 8], при помощи программного комплекса HSC 6.0 [9] с собственным банком термодинамических данных.

Расчеты термохимических процессов на стадии пиролиза проведены для «толстого» слоя пробы (выделение двух зон: контактирующей и не контактирующей с углеродом атомизатора), содержащего 5 нг рения в оксидной форме, в атмосфере потока аргона в диапазоне температур 100-3000 °С с шагом 50 °С. Учитываемые в расчетах равновесия индивидуальные вещества приведены в таблице.

Показано, что в зоне пробы, контактирующей с графитовой поверхностью атомизатора, должно достигаться низкотемпературное восстановление оксида рения углеродом до металлического рения, пребывающего в таком состоянии до 2000 °С и выше. Заметный переход атомарного рения в газовую фазу графитовой печи при постоянном потоке аргона возможен только при температурах выше 2300 °С (рис. 1).

В верхней зоне «толстой» пробы, не контактирующей с графитом атомизатора, должно происходить полное низкотемпературное испарение рения в виде газообразного оксида Re_2O_7 (рис. 2), т.е. потери рения. В случае «тонкого» слоя пробы, полностью контактирующего с графитом, таких потерь наблюдаться не должно.

Расчеты термохимических процессов на стадии атомизации выполнены в диапазоне температур 2000-3000 °С с шагом 100 °С, также по алгоритму и рекомендациям [7, 8], при допущении, что в аналитическую зону графитовой печи рений попадает в атомарном виде в постоянном количестве – $1.3 \cdot 10^{-11}$ моль. Исходный химический состав термодинамической подсистемы аналитической зоны графитовой печи с учетом количества рения, мгновенно попадающего в аналитическую зону,

Таблица

Газообразные и конденсированные индивидуальные вещества, учитываемые при расчетах процессов атомизации рения в графитовой печи

| Газообразные | Конденсированные |
|--|---|
| Ar | - |
| C, C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CO, CO ₂ , C ₂ O, C ₃ O ₂ | C |
| Mo, Mo ₂ , Mo(CO) ₆ , MoO, MoO ₂ , MoO ₃ , Mo ₂ O ₆ , Mo ₃ O ₉ , Mo ₄ O ₁₂ , Mo ₅ O ₁₅ | Mo, Mo ₂ , Mo(CO) ₆ , MoO ₂ , MoO _{2.75} , MoO _{2.875} , MoO _{2.889} , MoO ₃ , Mo ₄ O ₁₁ , Mo ₉ O ₂₆ , MoC, Mo ₂ C, Mo ₃ C ₂ , MoC _{0.5} , MoC _{0.481} , MoC _{0.64} , MoC _{0.487} , MoC _{0.47} , MoC _{0.68} |
| O, O ₂ , O ₃ | - |
| Re, ReO, ReO ₂ , ReO ₃ , Re ₂ O ₆ , Re ₂ O ₇ | Re, ReO ₂ , ReO ₃ , ReO ₄ , Re ₂ O ₃ , Re ₂ O ₇ |

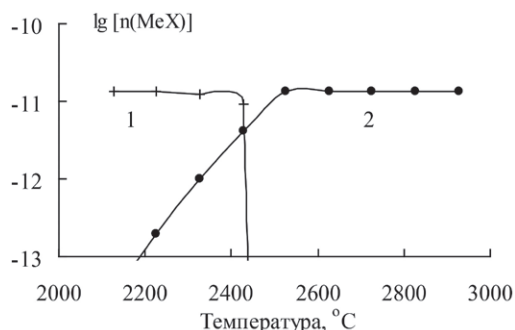


Рис. 1. Зависимость логарифмов содержаний индивидуальных веществ (моль) в термодинамической системе нижней зоны пробы, контактирующей с углеродом атомизатора, от температуры стадии пиролиза при отсутствии матричного элемента: конденсированные (1 – Re) и газообразные вещества (2 – Re)

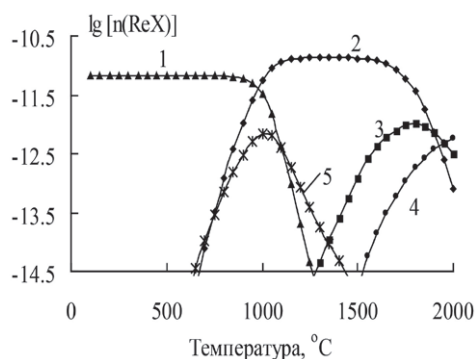


Рис. 2. Зависимость логарифмов количеств индивидуальных веществ (моль), содержащих рений $n(ReX)$, от температуры стадии пиролиза для зоны поверхности «толстого» слоя пробы. Газообразные вещества: 1 – Re_2O_7 , 2 – ReO_3 , 3 – ReO_2 , 4 – ReO , 5 – Re_2O_6

определяется также количеством защитного газа, вмещающегося в электротермический атомизатор при температуре атомизации, и его примесей (кислород, пары воды), а также парциального давления паров материала поверхности графитового атомизатора – углерода.

Согласно расчетам (рис. 3) в данной зоне, т.е. в газовом пространстве графитовой печи, при этих условиях преимущественно вновь образуется конденсированный рений и газообразные оксиды рения, а значимая атомизация рения может наблюдаться только при температурах выше 2700 °С (рис. 4), что соответствует экспериментальным данным [1, 2, 6].

Обычно определение рения в реальных пробах необходимо проводить на фоне высоких концентраций молибдена, что приводит к ослаблению атомно-абсорбционного сигнала рения, вплоть до его полного подавления уже при массовом соотношении $Re : Mo = 1 : 50$ [2].

Известно, что оксид молибдена может восстанавливаться углеродом до металлического молибдена, образуя одновременно карбид молибдена [10]. Согласно диаграмме состояния молибден-углерод возможно образование различных карбидов молибдена [11]. Нанесенные на поверхность

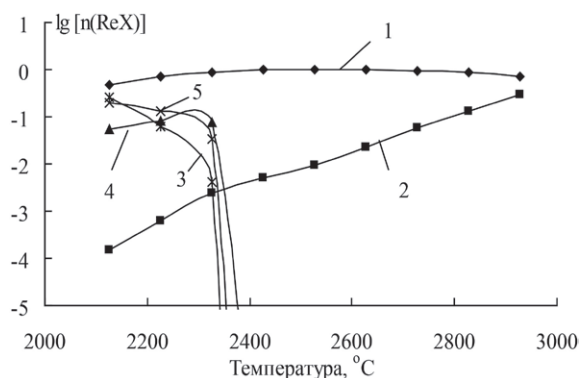


Рис. 3. Зависимость логарифмов нормированного количества индивидуальных веществ, содержащих рений $n(ReX)$ (моль), в аналитической зоне графитовой печи от температуры. Газообразные индивидуальные вещества: 2 – Re, 3 – ReO_3 , 4 – ReO , 5 – ReO_2 ; конденсированные: 1 – Re

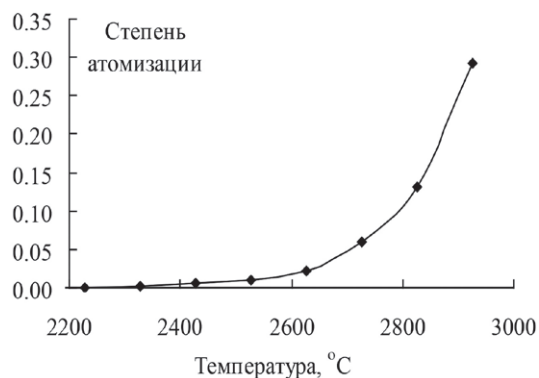


Рис. 4. Расчетная степень атомизации рения в аналитической зоне графитовой печи

графитовой печи карбиды молибдена являются хорошими перманентными модификаторами при определении многих легколетучих элементов [7]. Известно также [12], что примеси рения образуют с металлическим молибденом конденсированные растворы (рис. 5).

Проведенные нами предварительные расчеты для стадии пиролиза матрицы MoO_3 также показали, что на поверхности графитовой печи может происходить частичное восстановление оксида молибдена до металлического молибдена и одновременно могут образоваться различные карбиды молибдена. По нашему мнению, снижение степени атомизации рения в графитовой печи в присутствии больших количеств молибдена может быть обусловлено образованием конденсированного раствора, состоящего из металлического молибдена, его карбидов и рения.

Расчеты, выполненные с учетом такой возможности (рис. 6), действительно показывают за-

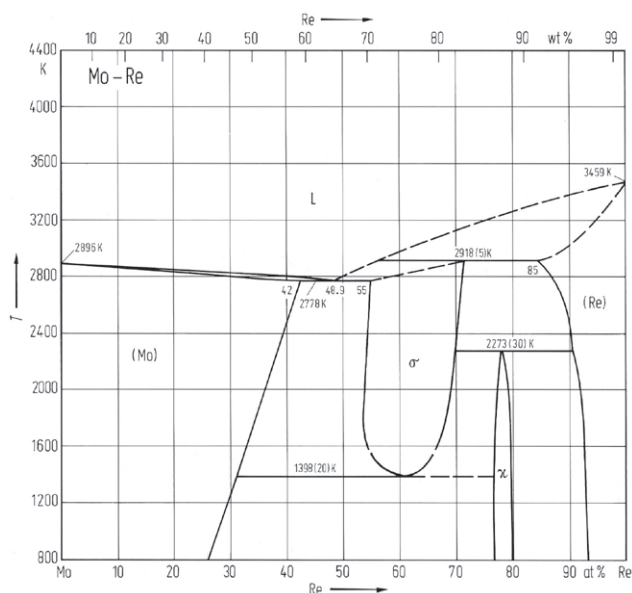


Рис. 5. Диаграмма состояния Mo-Re [12]

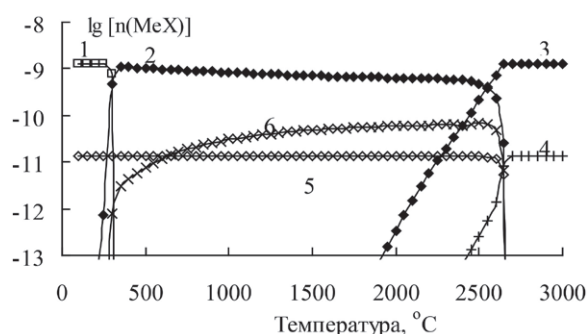


Рис. 6. Зависимость логарифмов содержаний индивидуальных веществ (моль) в термодинамической системе нижней зоны «толстой» пробы от температуры стадии пиролиза при соотношении $Re/Mo = 1 : 50$. Конденсированные вещества: 1 – MoO_2 ; 2 – Mo_2C ($MoC + Mo_2C + Mo_3C + MoC_{0.5} + MoC_{0.481} + MoC_{0.64} + MoC_{0.487} + MoC_{0.47} + MoC_{0.68}$); 5 – Re; 6 – Mo; газообразные вещества: 3 – Mo; 4 – Re

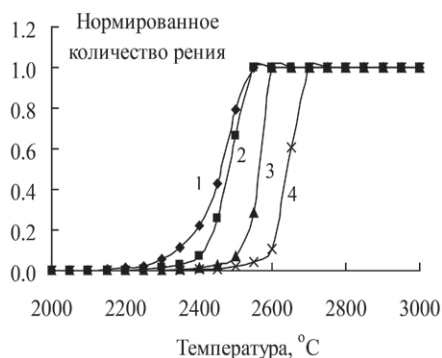


Рис. 7. Зависимость нормированного количества атомарного рения, перешедшего в газовую фазу графитовой печи из нижней зоны «толстого» слоя пробы, от температуры стадии пиролиза при отсутствии молибдена (1) и различных массовых соотношениях Re : Mo: 2 – (1 : 5), 3 – (1 : 20), 4 – (1 : 50)

метную задержку испарения атомарного рения в условиях графитовой печи при наличии избытка молибдена, восстанавливаемого углеродом поверхности атомизатора до металлического молибдена и карбидов молибдена. Возрастание соотношения молибдена к рению в исходной пробе должно приводить к увеличению температуры задержки поступления атомарного рения в газовую фазу печи (рис. 7).

Сочетание низкой эффективности атомизации рения (рис. 4) в графитовой печи (даже при температуре стадии атомизации 2800 °C) и его неполного поступления в аналитическую зону из конденсированного состояния (рис. 7) не может позволить определять низкие содержания рения в присутствии больших количеств молибдена при использовании метода электротермической атомизации элементов.

Отгонку молибдена из верхней зоны «толстой» пробы можно производить в виде оксидов при температурах, согласно нашим расчетам, выше 800 °C.

Выводы

Методом термодинамического моделирования установлено, что в условиях графитовой печи рений должен восстанавливаться на стадии пиролиза до металлического состояния, что обуславливает низкую эффективность его атомизации даже при предельно высоких температурах стадии атомизации. Присутствие в пробах матричного элемента молибдена может привести к полному подавлению атомно-абсорбционного сигнала рения за счет связывания рения молибденом и его карбидами в виде разбавленного конденсированного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rhenium. Method 264.2 // Methods for chemical analysis of water and wastes (EPA/600/4-79/020). EPA USA, 1983. P. 264: 2-1, 2-2.
2. Determination of rhenium in marine waters and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry / M. Koide et [al.] // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 1802-1805.
3. Analytical applications of furnace atomisation non-thermal excitation spectrometry (FANES) and molecular non-thermal excitation spectrometry (MONES) Part 2. Determination of technetium-99 by FANES and electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / K. Dittrich et [al.] // J. Anal. Atom. Spectrom. 1988. V. 3. P. 89-92.
4. Atomic absorption spectrometric methods for analysis of high-purity gallium and rhenium and layers of doped silicon / I.G. Yudelevich et [al.] // Anal. Chim. Acta. 1979. V. 108. P. 45-52.
5. Зеленцова Л.В., Юделевич И.Г., Шабурова В.П. Применение атомно-абсорбционной и эмиссионной спектрофотометрии для анализа веществ высокой чистоты. Анализ рения высокой чистоты // Ж. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 6. С. 1166-1170.
6. Hermann O.H. Detection of technetium in electrothermal atomic absorption spectrometry using coincident emission lines of other elements // J. Anal. Atom. Spectrom. 1992. V. 7. P. 451-455.
7. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
8. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. Электронный ресурс: http://study.ustu.ru/view/aid_view.aspx?AidId=478.
9. HSC Chemistry 6.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation. Outokumpu Research Oy Information Center, Finland. 2006.
10. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
11. Predel. B. C-Mo (Carbon-Molybdenum) // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. 5b: B-Ba – C-Zr. Chapter-DOI: 10.1007/10040476_643.
12. Predel. B. Mo-Re (Molybdenum-Rhenium) // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. 5H: Li-Mg – Nd-Zr. Chapter-DOI: 10.1007/10522884_2089.

THE THERMODYNAMIC MODELING OF PROCESSES ELECTROTHERMAL RHENIUM ATOMIZATION IN GRAPHITE FURNACE

P.V. Zaitceva, A.A. Pupyshev

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
Mira, 19, Yekaterinburg, 620002, RF
pupyshev@dpt.ustu.ru*

The thermodynamic modeling of processes electrothermal rhenium atomization in graphite furnace was completed. The results show a very low maximum degree of rhenium atomization, and well confirm the experimental data about the poor sensitivity of the electrothermal atomic absorption determination of rhenium. This is due to the formation of the refractory metal rhenium during the pyrolysis stage and, in the case of real samples, its condensed diluted solutions with molybdenum and carbides of molybdenum.

Key words: rhenium, graphite furnace, temperatures of the pyrolysis and atomization stages, atomization efficiency, molybdenum interference.