

УДК 543.42.062

**АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИДОВ
С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ
ПРИ ФТОРИРОВАНИИ В АВТОКЛАВЕ**© 2010 **И.И. Евдокимов, М.М. Липатова, В.Г. Пименов****Учреждение Российской академии наук Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

Разработана унифицированная методика химико-атомно-эмиссионного анализа высокочистых оксидов германия(IV), молибдена(VI), теллура(IV) и вольфрама(VI), основанная на предварительном концентрировании нелетучих примесей отгонкой после химических превращений матриц в летучие фториды парами дифторида ксенона в автоклаве. Концентрат примесей анализировали атомно-эмиссионным методом с дуговым и индукционным разрядами. Предел обнаружения примесей в граммовой аналитической навеске составил 10^{-6} — 10^{-8} мас. %.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, концентрирование примесей, оксид германия(IV), оксид молибдена(VI), оксид теллура(IV), оксид вольфрама(VI).

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды германия(IV), молибдена(VI), теллура(IV) и вольфрама(VI) являются прекурсорами функциональных материалов (активные и пассивные элементы волоконно-оптических линий связи, сцинтилляторы и др.), на свойства которых существенное влияние оказывают примеси металлов даже в незначительных количествах. Состав и содержание примесей в конечном продукте в значительной степени зависит от чистоты исходных компонентов. Этим определяется необходимость контроля содержания примесей в рассматриваемых объектах. Для этой цели, наряду с другими методами, используется атомно-эмиссионный анализ с концентрированием примесей.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) — один из самых информативных и распространенных современных методов элементного анализа. В сочетании с концентрированием примесей он позволяет контролировать их содержание с низкими пределами обнаружения. В литературе представлены методики атомно-эмиссионного анализа оксидов германия(IV), молибдена(VI), теллура(IV) и вольфрама(VI) с предварительным концентрированием примесей [1—13]. Для концентрирования применяют различные варианты отгонки матрицы, экстракцию матрицы или экстракцию примесей. Широкое распространение в аналитической практике получил первый метод концентрирования. Например, при анализе оксидов германия(IV) [1—9], теллура(IV) [10—12], вольфрама(VI) [13] примеси концентрируют отгонкой после превращения матрицы пробы в летучие соединения (в [10, 12] диоксид теллура восстанавливали в токе водорода до металла, затем проводили вакуумную дистилляцию теллура). Методики концентрирования достаточно индивидуальны в зависимости от матрицы в аппаратном оформлении, использованных реактивов, по концентрируемым примесям. В ряде методик лимитируемые для целевого использования оксиды примеси не входят в круг определяемых (например, примесь железа при хлорировании пробы). Величина предела обнаружения примесей распро-

* E-mail: pim@ihps.nnov.ru

страненных элементов ограничена на высоком уровне флуктуациями загрязнений на стадии пробоподготовки.

Цель настоящей работы — разработка унифицированных методик АЭС анализа высокочистых оксидов германия(IV), молибдена(VI), теллура(IV) и вольфрама(VI), основанных на универсальном способе концентрирования примесей отгонкой после превращения матриц в летучие фториды, с пределами обнаружения примесей на уровне 10^{-6} — 10^{-8} мас.%, включая примеси распространенных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли хлористоводородную, азотную кислоты марки ОСЧ и дистиллированную воду, доочищенные непосредственно перед проведением анализа дистилляцией без кипения (содержание определяемых примесей не более 10^{-8} — 10^{-9} мас.%).

Аналитические навески проб оксидов и образцы сравнения размещали в лунках фторопластового контейнера (рис. 1). Для уменьшения уровня загрязнений из фторопласта контейнеры выдерживали 2 сут в смеси хлористоводородной и азотной кислот, затем три раза по 8 ч в кипящей воде и хранили в бидистиллированной воде. Непосредственно перед проведением анализа контейнеры обрабатывали в течение 2 ч парами воды [14].

Концентрирование примесей отгонкой при фторировании навесок пробы проводили в автоклаве (рис. 2), который представлял собой фторопластовый реактор 2, заключенный в стальной корпус 1. В нижней части реактора размещали дифторид ксенона 5 (двукратный избыток по сравнению со стехиометрическим количеством), устанавливали контейнеры с пробами в лунках, без проб (контрольный опыт), образцами сравнения в подставку 3 в верхней части реактора, герметизировали реактор, нагревали до 200—220 °С в сушильном шкафу и выдерживали до полного разложения навесок. Затем автоклав охлаждали, разгерметизировали, вынимали контейнер и смывали небольшим количеством особо чистой воды (~50 мкл) примеси из лунок.

Полученные растворы (концентраты примесей) анализировали АЭ методом с дуговым разрядом постоянного тока (АЭС-ДПТ) и ИСП. В первом варианте спектры регистрировали на спектрографе СТЭ-1, оснащенный фотоэлектронной кассетой (ФЭК производства ООО "МОРС", время экспозиции 20 с, разрядный ток 11 А, усиливающая добавка — 5 % NaCl). Для построения градуировочных зависимостей использовали государственные стандартные образцы состава графита (комплекты СОГ-21 и СОГ-37, изготовитель Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ) и аттестованные многоэлементные растворы ионов металлов. Значения абсолютного предела обнаружения примесей метода АЭС-ДПТ 10^{-8} — 10^{-10} г.

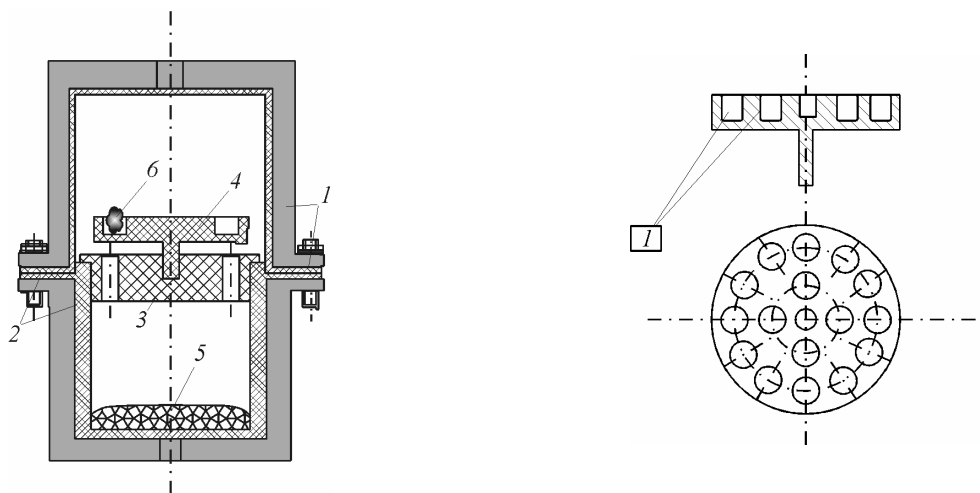


Рис. 1. Схема автоклава для разложения образцов и концентрирования примесей (обозначения в тексте)

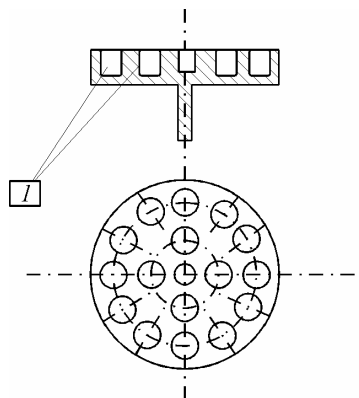


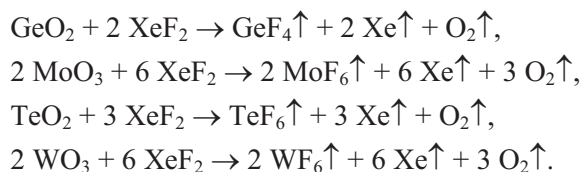
Рис. 2. Фторопластовый контейнер для разложения проб: 1 — лунки для размещения проб, образцов сравнения, постановки контрольного опыта

Во втором варианте концентрат примесей разбавляли до 5 мл водой в полиэтиленовых пробирках и анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой модель iCAP 6300 Duo фирмы INTERTECH Corporation при стандартных параметрах работы. Для построения градуировочных зависимостей использовали: аттестованный многоэлементный раствор ионов металлов и одноэлементные растворы ионов металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для предварительного концентрирования примесей выбрали отгонку матриц при фторировании проб парами дифторида ксенона в условиях автоклава. При этом основывались на следующем: все исследуемые оксиды могут быть переведены в соответствующие летучие фториды в результате взаимодействия с дифторидом ксенона; в концентрате примесей при этом останется примесь железа, содержание которого в пробах часто наиболее велико из всех переходных металлов и подлежит обязательному контролю; способ проведения химических превращений матриц и последующей отгонки летучих соединений в газовой фазе в условиях автоклава характеризуется низкими значениями поправки контрольного опыта за счет высокоэффективной очистки реагента и проведения процесса в замкнутом объеме; имеется положительный опыт применения указанного способа, в том числе к близким к исследуемым матрицам [14, 15] (германий, вольфрам).

Процесс концентрирования примесей можно представить следующим образом. При нагревании автоклава пары дифторида ксенона через отверстия в подставке поступали в верхнюю часть реактора и взаимодействовали с образцами, образуя легколетучие фториды (GeF_4 , $T_{\text{возг}} = -36^\circ\text{C}$; MoF_6 , $T_{\text{кип}} = 36^\circ\text{C}$; TeF_6 , $T_{\text{кип}} = -35,5^\circ\text{C}$; WF_6 , $T_{\text{кип}} = 17,7^\circ\text{C}$), которые переходили в газовую фазу. Основные химические превращения в реакторе автоклава следующие:



По мере фторирования аналитических навесок и отгонки образовавшихся летучих фторидов в объем реактора нелетучие фториды примесных элементов концентрировались на остающейся части пробы, в итоге — на поверхности лунок фторопластового контейнера.

Проверку правильности результатов анализа проводили:

- методом "введено—найдено";
- варьированием аналитической навески;
- сопоставлением с результатами прямого дугового атомно-эмиссионного анализа;
- сопоставлением с данными, полученными в других лабораториях различными методами.

Полученные результаты на ряде характерных примеров представлены ниже.

Результаты эксперимента "введено—найдено" для проб TeO_2 приведены в табл. 1. Видно, что в пределах погрешности потерь примесей не наблюдается, за исключением Cr, V, Mo, которые полностью или частично теряются за счет образования в условиях концентрирования летучих фторидов.

Варьирование аналитической навески. Навески проб варьировали в пределах 0,1—1 г. В качестве примера в табл. 2 приведены экспериментальные данные по варьированию массы навески проб WO_3 ($m_{\text{нав}} = 0,1$ и $0,5$ г). Видно, что в пределах погрешности результаты анализа совпадают.

Сопоставление результатов анализа. В табл. 3 представлены результаты анализа пробы WO_3 , полученные прямым дуговым атомно-эмиссионным методом и с предварительным концентрированием примесей. Для WO_3 и TeO_2 проведено сопоставление с данными, полученными в других лабораториях. Результаты согласуются.

Совокупность экспериментальных данных свидетельствует об удовлетворительной правильности результатов по предложенной методике.

Т а б л и ц а 1

Результаты эксперимента "введено-найдено" на примере TeO_2
(дуговой атомно-эмиссионный метод, $P = 0,95$, $n = 5$)

Элемент	Введено, г	Найдено, г после обработки в автоклаве	
		примеси нанесены на навески высокочистого оксида теллура(IV)	примеси нанесены на поверхность лунок
Al	$(6,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-9}$	$(7,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-9}$	$(7,2 \pm 2,6) \cdot 10^{-9}$
Cd	$(7,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-8}$	$(7,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-8}$	$(7,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$
Fe	$(4,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-9}$	$(4,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-9}$	$(3,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-9}$
Cu	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$
Pb	$(6,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-8}$	$(8,0 \pm 3,0) \cdot 10^{-8}$	$(7,2 \pm 2,4) \cdot 10^{-8}$
Co	$(2,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$	$(3,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-8}$
Ni	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$	$(3,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-8}$	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$
Mo	$(4,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-8}$	$< 4 \cdot 10^{-8}$	$< 4 \cdot 10^{-8}$
Cr	$(2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$	$< 6 \cdot 10^{-9}$	$< 6 \cdot 10^{-9}$
V	$(7,1 \pm 2,2) \cdot 10^{-8}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$

Т а б л и ц а 2

Варьирование массой аналитической навески WO_3 (дуговой атомно-эмиссионный метод, $P = 0,95$, $n = 5$)

Элемент	Результаты анализа проб WO_3 , мас. %		Элемент	Результаты анализа проб WO_3 , мас. %	
	$m_{\text{нав.}} = 0,1$ г	$m_{\text{нав.}} = 0,5$ г		$m_{\text{нав.}} = 0,1$ г	$m_{\text{нав.}} = 0,5$ г
Al	$(6,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-6}$	$(8,2 \pm 2,7) \cdot 10^{-6}$	Mg	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$
Bi	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$	Mn	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(8,6 \pm 2,2) \cdot 10^{-7}$
Ca	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 6 \cdot 10^{-6}$	Ni	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$(4,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$
Cd	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	Pb	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 8 \cdot 10^{-7}$
Co	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Sn	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 6 \cdot 10^{-7}$
Cu	$(6,0 \pm 2,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,6 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$	Ti	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Fe	$(8,0 \pm 3,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	Zn	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$

Т а б л и ц а 3

Сопоставление результатов химико-атомно-эмиссионного анализа пробы WO_3
с данными прямого атомно-эмиссионного анализа ($P = 0,95$, $n = 5$)

Примесь	С, мас. %		Примесь	С, мас. %	
	химико-атомно-эмиссионный анализ	прямой атомно-эмиссионный анализ		химико-атомно-эмиссионный анализ	прямой атомно-эмиссионный анализ
Al	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$< 8 \cdot 10^{-5}$	Mn	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Au	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	Mo*	—	$< 7 \cdot 10^{-4}$
Bi	$(4,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	Na**	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Cd	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 6 \cdot 10^{-4}$	Ni	$(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Co	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	Pb	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$
Cr*	—	$< 2 \cdot 10^{-4}$	Pt	$(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(4,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$
Cu	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	Si*	—	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
Ca	$(7,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	Sn	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Fe	$(5,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	Ti	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$< 6 \cdot 10^{-4}$
Mg	$(8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	V*	—	$< 5 \cdot 10^{-4}$

* Примеси частично или полностью теряются при концентрировании.

** Na не определяется, так как в качестве усиливающей добавки при анализе концентрата примесей используется NaCl.

ВЫВОДЫ

Для определения примесей металлов предложена унифицированная методика атомно-эмиссионного анализа высокочистых оксидов германия(IV), молибдена(VI), теллура(IV) и вольфрама(VI), основанная на предварительном концентрировании примесей отгонкой после химических превращений матриц в летучие фториды парами дифторида ксенона в автоклаве. Значение поправки контрольного опыта, включая примеси распространенных элементов, $\leq 10^{-8}$ — 10^{-10} г на 1 г аналитической навески. Концентрат примесей анализировали атомно-эмиссионным методом с дуговым и индукционным разрядами. Пределы обнаружения примесей Al, Fe, Mg, Mn, Pb, Bi, Ni, Co, Cu, Ca, Cd, Ti, Pt, Au и др. в граммовой аналитической навеске составили 10^{-6} — 10^{-8} мас.% (3 σ -критерий), что позволяет контролировать содержание примесей в современных образцах высокочистых оксидов германия(IV), молибдена(VI), теллура(IV) и вольфрама(VI).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luke C.L., Campbell M.E. // Anal. Chem. – 1953. – **25**. – P. 1588.
2. Brophy V.A., Strock L.W., Peters T. // Anal. Chem. – 1954. – **26**. – P. 430.
3. Luke C.L., Campbell M.E. // Anal. Chem. – 1956. – **28**. – P. 1340.
4. Карабаш А.Г., Пейзулаев Ш.И., Морозова Г.Г., Смиреникина И.И. // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. – 1960. – **12**. – С. 25.
5. Василевская Л.С., Ноткина М.А., Садофьева С.А. и др. // Зав. лаб. – 1962. – **28**, № 6. – С. 678.
6. Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шишов В.Н. // Журн. аналит. химии. – 1986. – **41**, № 7. – С. 1173 – 1176.
7. Чаньшиева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. // Тез. докл. VIII конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока". – Томск, 2008.
8. Буланов А.Д., Лаииков А.Ю., Потапов А.М. и др. // Неорганические материалы. – 2008. – **44**, № 6. – С. 1 – 5.
9. Карандашев В.К., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н. и др. // Журн. аналит. химии. – 2009. – **64**, № 3. – С. 274 – 282.
10. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. // Аналитика и контроль. – 2005. – **9**, № 3. – С. 240 – 244.
11. Лазарев Д.Н., Липатова М.М., Пименов В.Г. // Тез. докл. XII конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". – Н. Новгород, 2004. – С. 193.
12. Николаева И.В., Комиссарова Л.Н., Полякова Е.В., Сапрыкин А.И. // Тез. докл. XII конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". – Н. Новгород, 2004. – С. 194.
13. Цыганкова А.Р., Чаньшиева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. // Тез. докл. XIII конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". – Н. Новгород, 2007. – С. 137.
14. Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А. // Высокочистые вещества. – 1988. – № 1. – С. 149 – 155.
15. Миклин Д.Г., Карпов Ю.А., Орлова В.А. // Высокочистые вещества. – 1993. – № 2. – С. 76 – 83.