

На правах рукописи

УДК 543.42

БУКТИТ МОХАНД ШЕРИФ

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРЯМОГО АТОМНО-
АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА,
СВИНЦА, СУРЬМЫ, ВИСМУТА, КАДМИЯ И ЦИНКА В
ТВЕРДЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ
ТУГОПЛАВНЫХ ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

02.00.02 - АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Одесса 1994



Диссертация является

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Одесского государственного университета им.И.И.Мечникова.

Научные руководители:

кандидат химических наук, доцент
Чеботарев Александр Николаевич,
кандидат химических наук, доцент
Захария Александр Николаевич.

Официальные оппоненты:

- доктор химических наук, профессор
Шевчук Иван Алексеевич,
- кандидат химических наук, науч.сотр.
Пресняк Игорь Степанович.

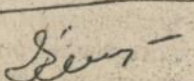
Ведущая организация: производственное объединение "Электрон"
г.Сумы.

Защита состоится " 18 " октября 1994 г. в 11.00 часов на заседании специализированного совета по присуждению ученых степеней Д 016.68.01 в Физико-химическом институте им.А.В.Богатского АН Украины по адресу: 270080 Одесса, Черноморская дорога, 86

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Физико-химического института им.А.В.Богатского АН Украины.

Автореферат разослан " 12 " сентября 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

 Е.И.Шелихина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Вещества высокой чистоты, в том числе кремний, титан, цирконий, гафний, их различные химические соединения, включая оксиды, находят широкое применение в современной науке и технике. Ценные технические свойства соответствующих материалов в значительной степени зависят от природы так называемых "лимитирующих примесей", содержание которых, включая германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb), сурьму (Sb), висмут (Bi), кадмий (Cd) и цинк (Zn) ограничено на довольно низком уровне ($n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-3}$ масс.%). Таким образом, совершенствование технологий получения перечисленных выше высокочистых веществ, улучшение их качества, невозможны без опережающего развития аналитической химии, разработки новых эффективных методов аналитического контроля, среди которых одно из ведущих мест принадлежит атомной спектроскопии - ее эмиссионному и атомно-абсорбционному вариантам. При этом, метод прямого эмиссионного спектрального анализа используют, в основном, для определения $n \cdot 10^{-5}$ масс.% и выше перечисленных элементов-примесей.

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТ ААС) представляется перспективной при анализе веществ особой чистоты, что объясняется ее высокой чувствительностью, относительной простотой, меньшей, по сравнению с другими аналитическими методами подверженностью результатов анализа различного рода помехам, а также возможностью непосредственного исследования твердых образцов.

Вместе с тем, большая часть исследований в этой области посвящена разработке методик исследования небольших (от 1-5 до нескольких десятков мг) навесок твердых материалов и не сопровождается соответствующим развитием вопросов теории. В результате, сведения о факторах, влияющих на условия формирования поглощательной способности атомов (А) и механизм процессов, протекающих при прямом определении микроколичеств элементов в увеличенных ($\geq 0.100g$) навесках твердых порошкообразных материалов, в том числе на основе тугоплавких оксидов, остаются невыясненными полностью. В ряде случаев это приводит к недостаточно обоснованным рекомендациям использовать при их анализе в качестве стандартных образцов водные растворы с аттестованным содержанием определяемых элементов.

С другой стороны, благодаря результатам фундаментальных исследований в ЭТ ААС, полученным в последнее десятилетие, появилась возможность более строгого и обоснованного подхода к объяснению недо-

ственно изученных явлений, относящихся к рассмотрению химической природы влияний, обусловленных взаимодействием микроколичеств определяемых элементов с макрокомпонентами анализируемой основы, а также некоторых способов их устранения, в частности, с помощью химически-активных, модифицирующих добавок. Последние при непосредственном анализе твердых материалов в аналитической практике атомно-абсорбционной спектрометрии до настоящего времени не получили распространения.

Отмеченным, в совокупности, обусловлена актуальность работы, посвященной совершенствованию метода прямого атомно-абсорбционного анализа высокочистых порошкообразных материалов на основе тугоплавких оксидов элементов IV группы Периодической системы и созданию на базе исследований в области теории соответствующих процессов комплекса методик, отличающихся улучшенными аналитическими характеристиками.

Цель работы заключалась в развитии теории процессов, протекающих в электротермических, в том числе комбинированных с пламенем, атомизаторах в присутствии химически-активных добавок при непосредственном атомно-абсорбционном определении микроколичеств ($n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}$ масс.%) Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn в увеличенных (до 0.200 г) навесках порошкообразных диоксидов кремния (SiO_2), титана (TiO_2), циркония (ZrO_2) и гафния (HfO_2), составах на их основе и создании комплекса научно-обоснованных методик анализа соответствующих материалов, отвечающих требованиям современной аналитической химии.

Научная новизна заключается в:

а) развитии теории процессов испарения и атомизации микроколичеств Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn при их атомно-абсорбционном определении с помощью атомизатора печь-пламя, и с учетом особенностей взаимодействия с продуктами сгорания пламени ацетилен-воздух и ацетилен-закись азота;

б) установлении основных критериев выбора оптимальных параметров атомизатора печь-пламя при прямом атомно-абсорбционном анализе порошкообразных составов на основе тугоплавких оксидов элементов IV группы Периодической системы;

в) представлениях о влиянии природы и величины аналитической навески исследуемых материалов на параметры испарения и атомизации перечисленных выше элементов;

г) использовании химически-активных добавок для улучшения ана-

литических характеристик методов прямого атомно-абсорбционного определения Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn в тугоплавких оксидах элементов IV группы;

д) установлении механизма парообразования и массопереноса определяемых элементов-примесей, в том числе в присутствии химически-активных добавок из увеличенных навесок порошкообразных материалов на основе SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 .

Практическая ценность работы состоит:

1) в создании простых и чувствительных методик прямого атомно-абсорбционного определения $n \cdot 10^{-6}$ масс.% и выше Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn в чистых металлических титане, цирконии, порошкообразных составах на основе SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 ;

2) в разработке высокочувствительного и надежного метода прямого атомно-абсорбционного определения $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-2}$ масс.% Sn, Pb, Cd и Zn в различных объектах окружающей среды: почвах, донных отложениях, а также природных водах (определение Pb, Cd и Zn после предварительного концентрирования на кремнеземах).

Автор защищает следующие положения:

1. Установленные закономерности процессов, протекающих при непосредственном атомно-абсорбционном определении Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn в увеличенных навесках твердых порошкообразных материалов на основе тугоплавких оксидов элементов IV группы Периодической системы с помощью атомизатора печь-пламя;

2. Данные о механизме влияния в указанных процессах химически-активных добавок: сульфида и бромида калия, хлорида и иодида серебра, гидрофосфата аммония на величину поглотительной способности атомов определяемых элементов, а также на кинетику их испарения и условия массопереноса в зону формирования аналитического сигнала;

3. Разработанные на базе полученных данных методики прямого атомно-абсорбционного определения $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}$ масс.% Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn в некоторых материалах высокой чистоты и объектах окружающей среды.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на следующих совещаниях, семинарах и конференциях: Московском коллоквиуме по спектральному анализу (декабрь 1990 и февраль 1991 гг.); Республиканской научно-практической конференции "Пути уменьшения антропогенного воздействия на природные курортные ресурсы", Одесса, октябрь 1990; Семинаре "Экология и аналитическая химия", Ленинград,

Февраль 1991; III Всесоюзной научно-технической конференции "Атомно-абсорбционный анализ и его применение в народном хозяйстве", Севастополь, июнь 1991 г; VIII и IX Международном семинаре по Атомно-абсорбционной спектроскопии, Санкт-Петербург, июнь 1991 и июль 1992 гг; III Международном симпозиуме по аналитической химии ИПАК, Моханесбург (ИАР), июль 1992 г; XXVI Международном симпозиуме по спектроскопии, Лосен (Норвегия), август 1991 г; Республиканской конференции "Оптика и спектроскопия и их применение в народном хозяйстве и экологии", Камёвец-Подольский, сентябрь 1992; III Украинской конференции по аналитической химии, Киев, сентябрь 1992 г.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе: 4 статьи, включая 2 в Сборнике трудов Академии наук СССР по материалам Московского коллоквиума по спектральному анализу и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка литературы и приложения. Она изложена на 134 страницах машинописного текста, включающих 32 рисунка, 17 таблиц, список литературы - 103 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель диссертационной работы, излагаются научная новизна, практическая значимость полученных результатов, а также содержатся основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации рассмотрены общие вопросы современного состояния непламенного варианта атомно-абсорбционного метода при прямом анализе твердых материалов. Приведены данные об электро-термических атомизаторах, их классификация и аналитические возможности при определении Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn. Особое внимание уделено представлению о физико-химических основах процессов атомизации перечисленных элементов, помехам, имеющим место в ЭТ ААС, их классификации и основным способам устранения. Дана достаточно полная и подробная характеристика существующих методов прямого атомно-абсорбционного анализа различных твердых, порошкообразных материалов.

Во второй главе описана методика исследования физико-химических процессов, находящихся в основе прямого атомно-абсорбционного анализа порошкообразных материалов с помощью атомизатора печь-пламя. Она заключалась в получении данных о закономерностях изменения поглоща-

тельной способности атомов элементов в зависимости от параметров атомизирующей ячейки, а также природы и величины аналитической навески исследуемого материала. В ее основу положено моделирование процессов, обуславливающих парообразование, перенос и атомизацию элементов а также соответствующие расчеты и данные о кинетике и термодинамической вероятности химических реакций, протекающих в массе анализируемого материала, в том числе, в присутствии химически-активных добавок.

Принимали, что распределение концентрации атомов изучаемых элементов n_h в любой точке пламени по его высоте h над поверхностью печи атомизатора может быть аппроксимировано выражением:

$$n_h = 0.280 \cdot n_0 \cdot (D \cdot V \cdot h)^{-1/2} \quad (1)$$

в котором n_0 — общее количество атомов элементов, поступающее в пламя (ацетилен — закись азота — при определении германия и олова; ацетилен — воздух — при определении остальных элементов); D — коэффициент диффузии атомов; V — линейная скорость частиц газов пламени, рассчитываемая по формуле: $V = v/S$, где v — общий расход газов пламени в единицу времени; S — суммарная площадь отверстий в насадке горелки Меккера, составляющих 0.251 см^2 .

Вклад параметров пламени, задаваемых относительным содержанием окислителя α , в величину A изучаемых элементов при их испарении с поверхности графитовой печи в зону формирования аналитического сигнала устанавливали экспериментально и интерпретировали в рамках существующей термодинамической равновесной модели с учетом образования и диссоциации соответствующих монооксидов (MeO), дикарбидов (MeC_2), моноцианидов ($MeCN$) и монокрибидов (MeN).

Механизм процессов парообразования и массопереноса определяемых элементов при прямом анализе увеличенных навесок порошкообразных материалов, в том числе в присутствии химически-активных добавок, устанавливали на основании экспериментальных данных:

- а) в отдельных случаях (определение германия в присутствии сульфидирующих добавок) — по спектрам молекулярного поглощения GeS ;
- б) по кинетике их испарения (кривые зависимости $A = f(\tau)$, где τ — время регистрации поглотительной способности атомов;
- в) оценивая полноту испарения (Q) элементов-примесей из анализируемого образца увеличенной массы в газовую фазу;
- г) по расчетным значениям изменений энергии Гиббса (ΔG_p) предполагаемых химических реакций.

Величину атомного поглощения измеряли по следующим аналитическим линиям: Ge - 265.1; Sn - 286.3; Pb - 283.3; Sb - 217.6; Bi - 306.9; Cd - 228.8; Zn - 213.9 нм.

Температуру графитовой печи атомизатора контролировали пирометрически. Данные о значениях параметра Q получали по результатам спектрографического анализа остатков анализируемых модельных смесей после их 10-20-кратного объединения.

В третьей главе приведены результаты оценки вклада основных параметров атомизатора печь-пламя: высоты просвечиваемой зоны пламени над поверхностью графитовой печи (h), мощности (P, кВт), соответственно температуры (T, К) ее нагрева, линейной скорости частиц газов пламени (V), а также макрокомпонентов анализируемых образцов (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) на испарение и атомизацию определяемых элементов.

Установлено, что во всем интервале рабочих значений параметра α , определяющего температуру и равновесный состав пламени ацетилен-воздух и ацетилен-закись азота, полностью диссоциируют моноцианиды и мононитриды изучаемых элементов, а также дикарбиды и карбиды Pb, Sb, Bi, Cd и Zn. Таким образом, образование свободных атомов определяется, главным образом, для Ge и Sn - диссоциацией их монооксидов и дикарбидов, в то время как для остальных элементов - диссоциацией исключительно монооксидов.

Предполагаемая модель атомизации Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn удовлетворительно согласуется с данным эксперимента. При этом отмечен ступенчатый характер карботермического восстановления их высших оксидов до соответствующих субоксидов германия (GeO), олова (SnO), частично сурьмы (SbO), и висмута (BiO), отдельные из которых (GeO и SnO) отличаются высокой летучестью.

При оптимизации условий исследования увеличенных (до 0.100-0.200 г) навесок образцов SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 принимали во внимание гетерогенный характер их взаимодействия с определяемыми элементами. Диапазон так называемых "эффективных температур нагревания" ($T_{\text{эф}}$) указанных материалов ограничивали: на нижнем уровне - "температурой начала взаимодействия" ($T_{\text{н.в.}}$), соответственно, разрыхления кристаллической решетки основы, а на верхнем - "температурой спекания" ($T_{\text{сп.}}$). Значения $T_{\text{н.в.}}$ рассчитывали по формуле:

$$T_{\text{н.в.}} = 0.48 \cdot T_{\text{пл.}} + 250, \text{ К}; \quad (2)$$

$T_{\text{сп.}}$ принимали равной $4/5 T_{\text{пл.}}$ ($T_{\text{пл.}}$ - температура плавления, К).

Считали, что в случае анализа тугоплавких полидисперсных порош-

ков определяющая роль при испарении из них микроколичеств элементов принадлежит твердофазовому (диффузионному) спеканию. С другой стороны, спекание материалов, имеющих дефектную кристаллическую решетку, к которым относятся перечисленные оксиды, может быть повышено. Т.е. "истинные" значения $T_{сп}$ этих материалов могут быть на 150-250, К ниже приведенных в табл.1.

Таблица 1

Диапазон "эффективных температур нагрева" ($T_{эфф}$) тугоплавких оксидов некоторых элементов при прямом атомно-абсорбционном анализе их представительных (≥ 0.100 г) навесок

Анализируемая основа	Температура, T, К	
	Начала взаимодействия ($T_{нв}$)	Спекания ($T_{сп}$)
SiO_2	1154	1506
TiO_2	1229	1702
ZrO_2	1677	2378
HfO_2	1715	2442

О дефектности (в условиях анализа) кристаллических решеток изучаемых оксидов в присутствии определяемых элементов косвенно судили по рассчитанным значениям изменений "силы или напряженности ионного поля" ($\Delta I.F.S.$) (табл.2). Для этого пользовались известным выражением:

$$(I.F.S.) = Z / (\gamma_{кат.} + \gamma_{ан.})^2 \quad (3)$$

где Z - валентность катиона, а γ - ионный радиус соответствующего иона.

Таблица 2

Значения различий силы (напряженности) ионного поля ($\Delta I.F.S.$) некоторых исследуемых систем "основа-примесь"

Анализируемая основа	Определяемая примесь						
	GeO_2	SnO_2	PbO_2	Sb_2O_3	Bi_2O_3	CdO	ZnO
SiO_2	0.015	0.36	0.45	0.70	0.74	0.94	0.88
TiO_2	0.25	0.10	0.18	0.43	0.57	0.68	0.61
ZrO_2	0.46	0.11	0.02	0.22	0.36	0.47	0.40
HfO_2	0.43	0.07	0.01	0.25	0.38	0.49	0.42

При $\Delta I.F.S.$, входящих в рассматриваемую систему < 0.30 образуются твердые растворы, а при разнице ≥ 0.30 - реализуются соответствующие химические соединения.

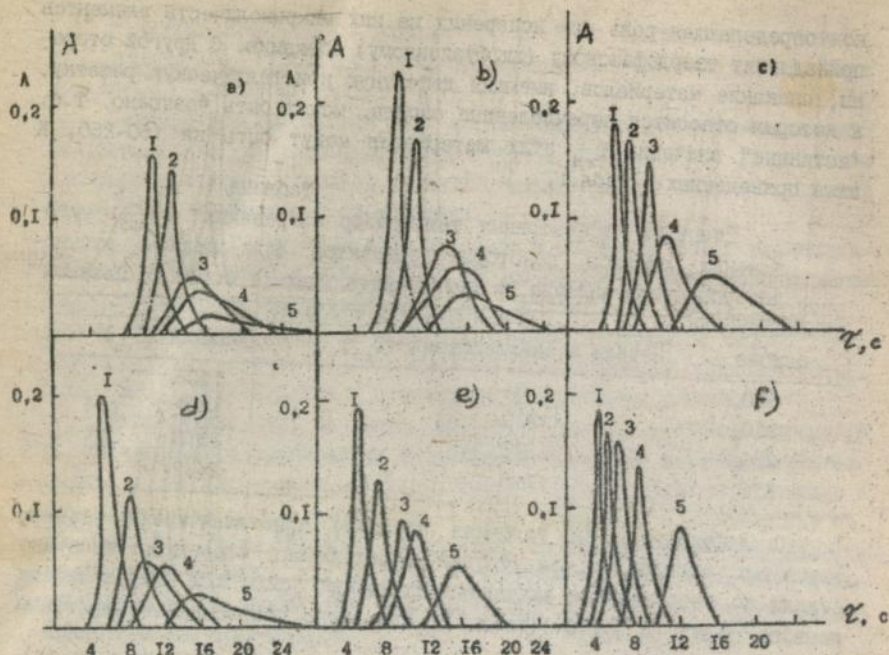


Рис. 1. Изменение атомного поглощения (A) Ge (а), Sn (б), Pb (с), Sb (д), Bi (е) и Cd (ф) при их испарении с поверхности графитовой печи (1) атомизатора печь-пламя и из образцов массой 0,100 г: графита (2), ZrO_2 (3), TiO_2 (4), SiO_2 (5).

Из приведенных данных (табл.2) видно, что при определении Ge в SiO_2 , TiO_2 , Sn и Pb в TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Sb в ZrO_2 и HfO_2 вероятно образование их твердых растворов, в то время, как в остальных случаях - соответствующих новых химических соединений.

Таким образом, в качестве "оптимальных" при непосредственном атомно-абсорбционном анализе увеличенных (20,100 г) навесок образцов SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 предлагаются следующие температуры их нагревания: 1300, 1500, 2000 и 2100, К, соответственно.

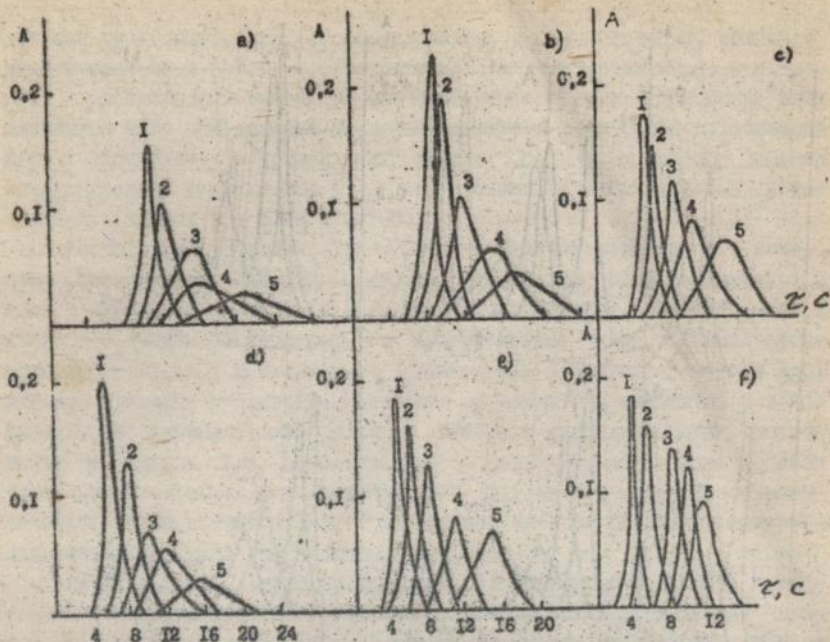


Рис. 2. Изменение атомного поглощения (A) Ge (а), Sn (б), Pb (в), Sb (д), Bi (е) и Cd (ф) при их испарении с поверхности графитовой печи (1) атомизатора печь-пламя и из образцов TiO_2 массой: 0.015 (2); 0.050 (3), 0.10 (4) и 0.20 г (5).

В этих условиях исследовали атомизацию микроколичеств ($n \cdot 10^{-10}$ – $n \cdot 10^{-6}$ г) Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn, при их испарении из увеличенных (0.015–0.200 г) навесок порошкообразных SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , а также (для сравнения) – графита.

Из приведенных данных видно, что природа исследуемого материала (рис.1) и величина его навески (рис.2) оказывает существенное влияние на результаты атомно-абсорбционного анализа перечисленных материалов.

Для устранения или частичного снижения установленного депрессирующего эффекта анализируемой основы на величину атомного поглощения и массоперенос элементов, в особенности, при непосредственном

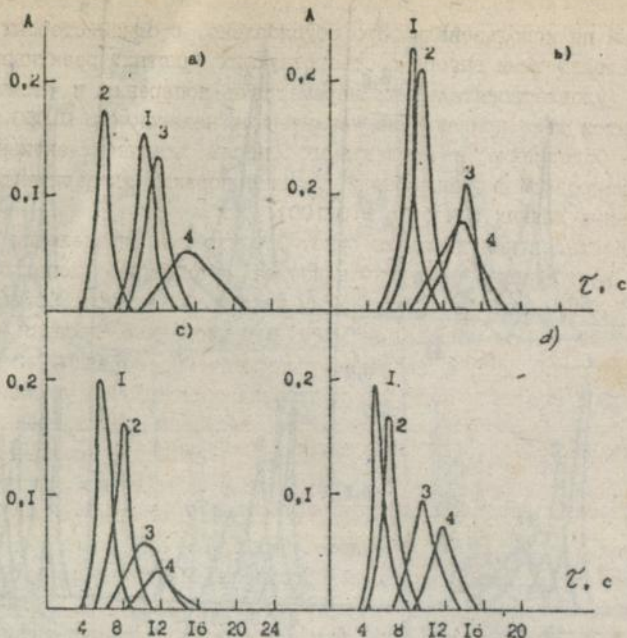


Рис. 3. Изменение атомного поглощения Ge (а), Sn (б), Sb (в) и Bi (д) при испарении с поверхности графитовой печи (I) атомизатора печь-пламя и из образцов ZrO_2 массой 0.100 г.: а) Ge: 2 - с добавкой 1.5% CdS ; 3 - с добавкой 2.5% $CdBr_2$; 4 - без добавок; б) Sn: 2 - с добавкой 2.5% $CdBr_2$, 3 - с добавкой 3% $AgCl$; 4 - без добавок; в) Sb: 2 - с добавкой 2.5% $(NH_4)_2HPO_4$; 3 - без добавок; 4 - с добавкой $AgCl$; д) Bi: 2 - с добавкой 2.5% $CdBr_2$, 3 - без добавок; 4 - с добавкой 3% $AgCl$.

анализе увеличенных (≥ 0.100 г) навесок перечисленных материалов представлялось перспективным использовать возгоняющие, химически-активные добавки.

В качестве последних рассматривали вещества, диссоциирующие при относительно невысоких температурах, близких к $T_{н.в.}$ изучаемой основы с выделением химически-активных компонентов: сульфид и бромид кадмия (CdS и $CdBr_2$), хлорид и иодид серебра ($AgCl$, AgI) и гидрофосфат аммония ($(NH_4)_2HPO_4$). В случае определения Cd и Zn указанные

добавки не использовали. Это обусловлено, с одной стороны, техническими сложностями выбора соответствующих "чистых" реактивов, а с другой - удовлетворительными параметрами испарения и атомизации этих элементов даже при анализе увеличенных навесок (до 0.050 г) образцов SiO_2 . Содержание в исследуемых смесях химически-активных добавок оптимизировали в диапазоне $T_{\text{одп}}$ на основании экспериментально установленных данных τ и q ($q = Q/100$).

Исследования показали (рис. 3), что при определении Ge в качестве возгоняющей добавки наиболее эффективно использование 1.5 масс.% CdS; для Sn и Bi - 2.5 масс.% CdBr_2 ; для Sb - 2.5 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. При определении Pb перечисленные добавки оказываются мало эффективными, а введение в исследуемые образцы 2-3 масс.% AgCl или AgI приводит к задержке испарения определяемых элементов и одновременному снижению интегрального значения поглощательной способности их атомов. Т.о. использование в качестве возгоняющих добавок галогенидов серебра, в частности AgCl, достаточно хорошо зарекомендовавшего себя в эмиссионном спектральном анализе различных материалов, оказалось мало эффективным (табл. 3).

Предполагаемый механизм процессов, находящихся в основе массопереноса микроколичеств перечисленных элементов из увеличенных навесок анализируемых образцов в присутствии химически-активных добавок состоит из следующих основных стадий:

- термической диссоциации применяемой добавки с выделением газообразных химически-активных реагентов - иода, брома, серы, аммиака;
- адсорбции выделяемых химически-активных реагентов на поверхности твердых частиц анализируемого материала;
- химического взаимодействия газообразных реагентов с определяемыми элементами-примесями на границе раздела твердой и газообразной фаз;
- десорбции и испарения продуктов этого взаимодействия - новых (более летучих и менее прочных) химических форм определяемых элементов в зону формирования аналитического сигнала.

Так, например, при добавлении (табл.3) к образцам TiO_2 или ZrO_2 ≈ 2.5 масс.% CdS и нагревании их в печи атомизатора до $T_{\text{одп}}$ происходит термохимическое преобразование Ge из трудно диссоциируемого монооксида (GeO) с энергией диссоциации (D_{GeO}^0) 653.5 кДж/моль в более летучий и менее прочный ($D_{\text{GeS}}^0 = 547.3$ кДж/моль) сульфид - GeS .

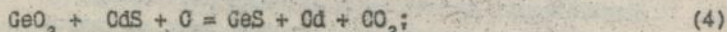
Таблица 3

Эффективность испарения Ge, Sn, Pb, Sb и Bi в присутствии некоторых возгоняющих добавок из TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 .

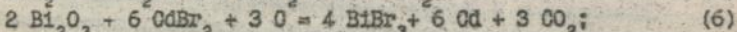
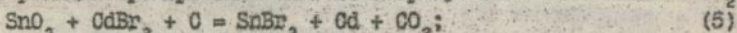
Основа	Возгоняющая добавка и ее содержание, масс. %	Коэффициент извлечения элемента q					
		Ge	Sn	Pb	Sb	Bi	
TiO_2	отсутствует	0.46	0.52	0.93	0.45	0.70	
	2.5 CdS	0.95	0.75	-	-	-	
	2.5 $CdBr_2$	0.80	0.98	0.95	0.69	0.95	
	3.0 AgCl	-	0.75	0.82	0.21	0.60	
	3.0 AgI	-	0.81	0.91	0.24	0.63	
	2.5 $(NH_4)_2HPO_4$	-	-	-	0.95	-	
ZrO_2	отсутствует	0.52	0.58	0.95	0.46	0.68	
	2.5 CdS	0.95	0.78	-	-	-	
	2.5 $CdBr_2$	0.80	0.97	0.93	0.67	0.95	
	3.0 AgCl	-	0.78	0.84	0.21	0.65	
	HfO_2	3.0 AgI	-	0.79	0.87	0.20	0.68
		2.5 $(NH_4)_2HPO_4$	-	-	-	0.97	-

Примечание: величина аналитической навески исследуемого материала - 0.100 г.

Подтверждением корректности предлагаемой в случае атомизации Ge схемы являются экспериментальные данные регистрации молекулярного поглощения GeS ($\lambda = 215$ нм), а также термодинамические расчеты изменения изобарно-изотермического потенциала соответствующей реакции (ΔG_r^0):



Аналогичными расчетами подтверждали термодинамическую вероятность реакций бромирования Sn и Bi в присутствии 2.5 масс. % $CdBr_2$:



Результаты исследований положены в основу методик прямого атомно-абсорбционного определения микроколичеств ($n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}$ масс. %) Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn в составах на основе тугоплавких SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 (табл.4); Sn, Pb, Cd и Zn - в почвах и донных отложениях (табл.5) после их предварительного разбавления в 5-10 раз "чистым" ZrO_2 , а также микроколичества ($\geq 1 \cdot 10^{-2}$ мкг·л⁻¹) свинца, кадмия и цинка в природных водах после предварительного сорбционного выделения на кремнеземах (SiO_2).

Сравнительная оценка результатов анализов некоторых металлургических продуктов

Анализируемый материал	Определяемый элемент	Содержание элемента, в масс.-% · 10 ⁵				F'	ε ₁ · 10 ⁻⁵	
		I		II				
		$\bar{x}_1 \pm \Delta x$	S _{F1}	$\bar{x}_2 \pm \Delta x$	S _{F2}			
ZrO ₂	Sn	12.0±2.4	0.16	15.0±3.5	0.19	2.20	5.16	
	Pb	4.5±0.8	0.15	4.0±0.8	0.17	1.01	1.44	
	Cd	1.6±0.2	0.12	2.0±0.4	0.17	3.14	0.59	
	Bi	2.3±0.4	0.14	1.9±0.5	0.20	1.39	0.75	
	Zn	5.6±0.8	0.12	5.1±0.9	0.15	1.30	1.53	
TiO ₂	Sn	4.9±1.2	0.21	5.3±1.6	0.25	1.83	2.5	
	Pb	17.2±3.4	0.16	19.1±4.5	0.19	1.74	6.8	
	Sb	6.3±1.3	0.16	6.0±1.6	0.21	1.56	2.4	
	Bi	5.2±1.2	0.19	4.7±1.3	0.23	1.20	2.2	
	Cd	21.5±3.7	0.14	23.0±4.9	0.17	1.69	7.4	
HgO ₂	Ge	115.0±21.0	0.20	130.0±26.0	0.22	1.55	55.2	
	Sn	2.8±0.5	0.19	2.3±0.4	0.20	1.34	1.06	
	Pb	1.9±0.4	0.21	2.2±0.4	0.21	1.34	0.92	
	Sb	4.3±0.9	0.23	3.9±0.8	0.22	1.33	1.97	
	Bi	1.3±0.2	0.21	1.7±0.4	0.24	2.23	0.74	
	Cd	2.0±0.3	0.18	2.5±0.5	0.24	2.78	1.05	
Zn	12.0±1.6	0.15	10.3±1.8	0.20	1.31	4.1		

Примечание: I - данные атомно-абсорбционного метода;

II - данные эмиссионного спектрального анализа

$F_{\text{табл.}} = 6.4$; $n_1 = n_2 = 5$; $P = 0.95$.

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что для каждого из определяемых элементов, независимо от природы анализируемого образца, $F' < F_{\text{табл.}}$ и $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < \epsilon_1$, т.е. полученные двумя независимыми методами результаты равнозначны и совместны.

Приведенные данные отличаются удовлетворительной сходимостью и равнозначностью, а сами методики - простотой, достаточной чувствительностью и надежностью, что позволило использовать ее при оценке экологической обстановки в южном регионе Украины, в частности, в Одессе и Одесской области.

Таблица 5

Результаты прямого атомно-абсорбционного определения Sn, Pb, Cd и Zn в почвах и донных отложениях с помощью атомизатора печь-пламя.

Анализируемый материал	Определяемый элемент	Содержание элемента, в масс. % · 10 ⁴			
		I		II	
		$\bar{X}_1 \pm \Delta X$	S_{r1}	$\bar{X}_2 \pm \Delta X$	S_{r2}
Морской терригенный фоновый ил, СГХ-3,	Sn	4.3 ± 0.7	0.18	3.9 ± 0.5	-
ГСО-3132-85	Pb	26.0 ± 4.0	0.18	23.0 ± 3.0	-
	Cd	2.3 ± 0.4	0.15	2.8 ± 0.5	-
Чернозем	Zn	145.0 ± 25.0	0.16	120.0 ± 20.0	-
(Одесская область)	Pb	4.1 ± 0.6	0.12	3.6 ± 0.6	0.13
	Cd	0.20 ± 0.03	0.12	0.22 ± 0.03	0.11
	Zn	62.0 ± 9.0	0.12	56.0 ± 8.0	0.11
Техногенный морской ил	Pb	8.3 ± 1.0	0.16	8.6 ± 1.7	0.16
	Cd	1.8 ± 0.3	0.14	2.1 ± 0.4	0.15
(Одесский залив)	Sn	15.0 ± 3.0	0.17	19.0 ± 4.0	0.17

Примечание: I - данные разработанного атомно-абсорбционного метода ($n_1 = 5$);

II - аттестационные данные ГСО или эмиссионного спектрального анализа ($n_2 = 5$); $P = 0.95$. В отсутствие необходимых ГСО определение проводили по методу добавок.

ВЫВОДЫ

1. Изучен вклад основных параметров атомизатора печь-пламя в величину поглотительной способности атомов (А) Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd, Zn при их испарении с поверхности графитовой печи в пламя. Показано, что формирование абсорбционности атомов Ge и Sn определяется диссоциацией дикарбидов и монооксидов (пламя $C_2H_2 - N_2O$), а остальных элементов - преимущественно монооксидов (пламя $C_2H_2 - \text{воздух}$).

2. Показано, что кинетика испарения указанных элементов, в пламя определяется процессами, протекающими с участием компонентов конденсированной фазы, в том числе спеканием жидкофазными химическими реакциями, приводящими к образованию соответствующих твердых растворов или интерметаллических соединений.

3. Установлено влияние природы анализируемой основы, а также величины аналитической навески на испарение и атомизацию микроколичеств Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd и Zn при их атомно-абсорбционном опре-

делении с помощью атомизатора печь-пламя. Показано, что при выборе оптимальных условий непосредственного анализа составов на основе SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 или HfO_2 диапазон "эффективных температур нагревания" ($T_{\text{эф.}}$) исследуемых образцов целесообразно ограничивать: на нижнем уровне - температурой разрыхления кристаллической решетки основы или температурой начала взаимодействия ($T_{\text{н.в.}}$), а на верхнем - температурой ее спекания ($T_{\text{сп.}}$).

4. Для повышения чувствительности прямого атомно-абсорбционного определения Ge, Sn, Sb и Bi в порошкообразных материалах, а также устранения помех, обусловленных перечисленными выше факторами (спеканием, образованием новых химических соединений, отличающихся высокой термической устойчивостью) предлагается использовать химически-активные модифицирующие добавки:

- при определении Ge - CdS или CdBr_2 ,
- при определении Sn и Bi - CdBr_2 ,
- при определении Sb - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Установлен механизм их действия и аналитический эффект, позволяющий повысить в 2-2.5 раза чувствительность определения.

5. На базе полученных данных обоснованы и разработаны надежные, простые, высокочувствительные методики прямого атомно-абсорбционного определения микроколичеств ($n \cdot 10^{-6}$ масс.% и выше) Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd, Zn в тугоплавких оксидах элементов IV группы Периодической системы, а также в концентратах, полученных после сорбционного выделения из маломинерализованных природных вод на аморфных кремнеземах (SiO_2) микроколичеств до $1.0 \cdot 10^{-2}$ мкг \cdot л $^{-1}$ Pb, Cd и Zn.

6. Разработанные методики внедрены в аналитическую практику при выполнении анализов чистых образцов SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , соответствующих металлов после перевода их в форму оксидов, а также почв, донных отложений и различных природных вод.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. Использование атомизатора печь-пламя при атомно-абсорбционном анализе объектов окружающей среды. - В сб. Трудов Московск. коллокви. по спектр. анализу за 1989-1990 гг. Спектр. анализ, Т.1, 1990, С.144-159.
2. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. Об использовании атомизатора печь-пламя при атомно-абсорбционном определении тяжелых металлов в объектах окружающей среды. - В сб. Экология и аналитич.

химия, Л-д, ЛДНТП, 1991, С.51-56.

3. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. Некоторые аспекты прямого атомно-абсорбционного определения легко- и среднелетучих элементов в порошкообразных материалах.- В сб. Материалы VIII Международного семинара по атомно-абсорбционному анализу. Л-д, 1991, С.19-20.

4. Zacharia A., Chebotarev A.N., Bouktit M.Ch. Furnace-flame atomizer and its utilization in atomic absorption analysis some of environmental samples. Abstr. materials XXVII CSI Symposium, Vol.11, Loen, Norway, 1991, P.74.

5. Zacharia A., Chebotarev A.N., Bouktit M.Ch. Some questions of the direct atomic absorption analysis of solid, powdered materials. Abstr. III IUPAC Intern. Symposium on Anal. Chem. in Exploration, mining and processing of materials. Johannesburg, South Africa, 1992, V.1, P.49.

6. Zacharia A., Chebotarev A.N., Bouktit M.Ch. Furnace-flame atomizer and its utilization in atomic absorption analysis of non-ferrous metals and alloys. Imbd. P.61.

7. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. О некоторых особенностях прямого атомно-абсорбционного анализа твердых, порошкообразных материалов.- В сб. Атомно-абсорбционный анализ и его применение в народном хозяйстве. III Всесоюзн. научно-технич. конференц., Северодонецк, 1991, С.76-78.

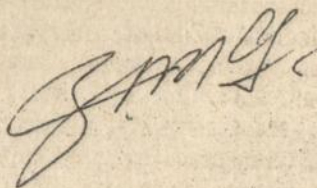
8. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в объектах окружающей среды с помощью атомизатора печь-пламя.- В сб. Пути уменьшения антропоген. воздействия на природн. курортн. ресурсы. Киев (Одесса), 1990, С.64-65.

9. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. Об особенностях прямого атомно-абсорбционного анализа некоторых твердых материалов.- В сб. Труды Моск. коллокви. по спектр. анализу. Спектр. анализ. Т. V, 1992, С.37-45.

10. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. О некоторых особенностях прямого атомно-абсорбционного анализа порошкообразных, тугоплавких материалов.- В сб. IX Международн. семинар по атомно-абсорбционному анализу. Сп-б, 1992.

11. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. Об особенностях атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в природных водах с помощью атомизатора печь-пламя после сорбционного концентрирования

на аморфных кремнеземах.- Укр. химич. журнал, 1994, Т.53, № 31, С.
12. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Буктит М.Ш. Экстракционно-атомно-
абсорбционное определение свинца, кадмия и цинка в природных водах с
помощью атомизатора "печь в атмосфере воздуха".- Химия и техн. воды,
1994, Т. 16, № 2, С.126-131.



Подписано к печати 27.06.94. Формат 60x84/16.
Бумага газетная. Печать офсетная усл. печ. л.
уч.-издл. Тираж 100 экз. Заказ № 261

Одесский государственный политехнический университет.
270044, Одесса, пр. Шевченко, 5

AB 30.832