

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. О. В. БОГАТСЬКОГО

На правах рукопису

ДРУЗЕНКО ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА

ФОСФОРНОКИСЛЕ РОЗЧИНЕННЯ У ПОЛУМ'ЯНО-СПЕКТРОМЕТРИЧНОМУ
АНАЛІЗІ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

(02.00.02 - аналітична хімія)

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Одеса, 1995



00778588 (0)

Роботу виконано в Інституті монохімії

Наукові керівники: - доктор хімічних наук, професор
Бланк А. Б.
кандидат хімічних наук
Золотовицька Е. С.

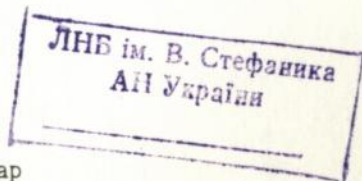
Офіційні опоненти: - доктор хімічних наук, професор
Тіщенко М. О.
кандидат хімічних наук
Стоянова І. В.

Провідна установа: - Науково-дослідний інститут реактивів та
хімічно чистих речовин для електронної
техніки, м. Донецьк

Захист дисертації відбудеться "21" лютого 1995 р.
о "1100" год. на засіданні спеціалізованої ради Д 016.58.01
у фізико-хімічному інституті НАН України за адресою: 270080,
Одеса, Чорноморська дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці
Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України.

Автореферат розіслано "14" січня 1995 р.



Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат хімічних наук

О. І. Шеліхіна

Загальна характеристика роботи

Актуальність проблеми. Найважливішою задачею неорганічного матеріалознавства є синтез та вивчення нових матеріалів. Серед них важливе місце займають штучні монокристали на основі тугоплавких оксидів, що використовуються як активні середовища твердотільних лазерів (лейкосапфір, рубін, ітрій-алюмінієвий і гадоліній-скандій-галієвий гранат), модуляторів лазерного випромінювання (титанат стронцію), сцинтиляційних детекторів (вольфрамат кадмію), твердих електролітів (β -глинозем), медичних імплантантів (лейкосапфір). При вирощуванні монокристалів необхідно звести до мінімуму надходження із вихідних реагентів, конструкційних матеріалів і атмосфери домішок, що погіршують їх фізичні характеристики.

Для вивчення закономірностей розподілу домішок і легуємих елементів у монокристалах, контролю їх стехіометрії, а також рівня чистоти вихідної сировини необхідно використовувати високочутливі, надійні й продуктивні методи аналізу. До їх числа належать атомно-емісійна і атомно-абсорбційна спектроскопія з полум'яною атомізацією речовини. Характерною особливістю цих методів є введення досліджуемого зразку в полум'яний атомізатор у вигляді розчину. Традиційні методи розкриття проби довготривалі, характеризуються в ряді випадків високими значеннями сигналу холостої проби і не завжди ефективні при їх застосуванні щодо монокристалів. У зв'язку з цим великий інтерес викликає застосування як розчинника концентрованої фосфорної кислоти. У літературі відсутні дані про її застосування до монокристалів складних тугоплавких оксидів.

Спрямування процесу розчинення зазначених матеріалів можливе, коли зрозумілі їх механізм та кінетика. Для цього необхідне вивчення високотемпературних кислотно-основних перетворень фосфорної кислоти, особливостей взаємодії розчинника, який формується при нагріванні H_3PO_4 , з тугоплавкими оксидами, розчинності та стійкості утворених комплексів. Систематизованих відомостей про це в літературі немає.

Мета роботи - розробка методу полум'яно-спектроскопічного аналізу тугоплавких монокристалів з попереднім переведенням їх в розчин за допомогою конденсованої фосфорної

кислоти.

Для досягнення вибраної мети потрібно було розв'язати такі завдання:

- вивчити процеси конденсації ортофосфорної кислоти в інтервалі температур 120 - 400° С, провести ідентифікацію утворених поліфосфатних кислот;
- визначити кислотно-основні функції розчинника, який формується при різних режимах термічного впливу;
- систематично вивчити механізм взаємодії конденсованої фосфорної кислоти з типовими простими і складними оксидами (оксид алюмінію, вольфрамат кадмію);
- дослідити вплив режиму функціонування газового пальника на характер розподілу атомів елементів, що визначаються, у робочих зонах полум'я різних газових сумішей;
- вивчити вплив макро- та мікроскладу на аналітичні сигнали елементів, що визначаються. Запропонувати ефективні засоби усунення перешкод і оптимізувати умови полум'яно-спектрометричного аналізу досліджуваних об'єктів;
- оцінити метрологічні характеристики запропонованих методик аналізу.

Наукова новизна

- ортофосфорна кислота рекомендована як розчинник монокристалів на основі оксидів алюмінію, вольфраму та титану;
- вивчені кислотно-основні функції розчинника в інтервалі температур 20 - 400° С;
- з'ясований механізм та встановлені загальні закономірності розчинення вказаних вище тугоплавких оксидних матеріалів у конденсованій фосфорній кислоті;
- вивчені умови полум'яно-спектрометричного визначення мікродомішок лужних та лужноземельних елементів, легуючих додатків Ca, Sr, Ba, Mg, Ti, V, Fe, Co, Ni в монокристалах лейкосапфіру, корунду, β-глинозему, вольфрамату кадмію та деяких інших оксидів, стехіометрії ітрій-алюмінієвого гранату і шпінелі після їх фосфорнокислого розкладу.

Практичне значення

- розроблені методики полум'яно-спектрометричного визначення мікродомішок, легуючих додатків і основних компонентів у монокристалах на основі оксидів алюмінію, вольфраму, титану;

- результати аналізу дозволили визначити рівень чистоти шихти, який забезпечує вихід кондиційних монокристалів різного призначення, оптимізувати умови одержання шихти і монокристалів;

- розроблені методики впроваджені у практику відділу аналітичної хімії Інституту монокристалів НАН України та Дослідного заводу монокристалів (м. Харків), знайшли застосування в науково-дослідних роботах, які виконуються в Уральському державному університеті.

Положення, винесені до захисту

1. Ортофосфорна кислота є ефективним розчинником тугоплавких монокристалів на основі оксидів алюмінію, вольфраму, титану та їх композицій.

2. Розчинувальна дія конденсованих фосфорних кислот при підвищених температурах зумовлена розпушуванням аніонної частини металооксидної ґратки в реакціях з кислотним агентом $H_4PO_4^+$ і переведенням катіонів у розчин за рахунок комплексоутворення з $H_2PO_4^-$, $H_3P_2O_7^-$ і (або) $H_4P_3O_{10}^-$.

3. Методики полум'яно-спектрометричного аналізу ряду простих і складних оксидів із їх фосфорноокислим розчиненням.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися на конференціях молодих науковців (Харків, квітень 1985, 1986, 1988 р.р.), IX Всесоюзній конференції "Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке" (Харків, вересень 1986 р.), VIII Всесоюзній конференції "Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них" (Донецьк, жовтень 1987 р.), II Всесоюзному семінарі "Применение атомно-абсорбционного метода анализа в народном хозяйстве" (Северодонецьк, травень 1988 р.), XXVI Міжнародному колоквиумі зі спектроскопії (Софія, липень 1989 р.), XI Міжнародній конференції з аналітичної атомної спектроскопії (Москва, липень-серпень 1990 р.), Сесії міжвідомчої наукової ради з комплексної проблеми "Химический анализ" (Київ, травень 1990 р.), III конференції України з аналітичної хімії (Київ, грудень 1992 р.), IX конференції з хімії високочистих речовин (Н.Новгород, червень, 1992 р.), VI науково-технічному семінарі "Наукові і матері-

алознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" (Львів, вересень 1993 р.).

Публікації та особистий внесок автора. Основні результати дисертації викладено в 5 статтях, 8 тезах доповідей. Автор особисто виконав всі експерименти, інтерпретував кінетичні характеристики процесу розчинення та розробив алгоритми методик аналізу.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку цитованої літератури.

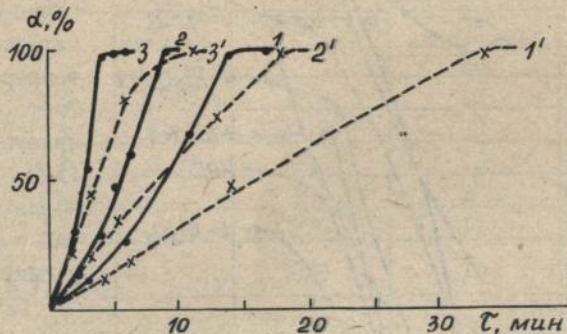
I розділ містить огляд літератури з методів полум'яно-спектрометричного аналізу тугоплавких оксидів з попереднім переведенням їх у розчин. У розділі II описана техніка експерименту. III розділ присвячений вивченню умов фосфорнокислого розчинення тугоплавких оксидів, IV розділ - кислотно-основним перетворенням у системі ортофосфорна кислота - оксидний матеріал за даними ЯМР. У V та VI розділах наведені результати вивчення умов застосування полум'яно-спектрометричного методу для аналізу фосфорнокислих розчинів тугоплавких оксидів та розроблені методики аналізу. Робота викладена на 184 сторінках друкарського тексту, з них 27 сторінок займають малюнки, 29 сторінок - таблиці, 20 сторінок - список цитованої літератури (177 джерел).

ВИВЧЕННЯ УМОВ РОЗКЛАДУ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДІВ ТА МОНОКРИСТАЛІВ НА ІХ ОСНОВІ В КОНДЕНСОВАНІЙ ФОСФОРНІЙ КИСЛОТІ.

Процес розчинення оксидних сполук у конденсованій фосфорній кислоті (КФК) включає гетерогенні хімічні реакції з конденсацією та кислотно-основними перетворюваннями фосфорних кислот, а також утворенням фосфатних комплексів з іонами металів, які входять до складу розчинюваних оксидів. Складність процесу ускладнює опис його за допомогою звичайних параметрів формальної кінетики. У зв'язку з цим ми використали деякі емпіричні характеристики, які дозволяють кількісно оцінити умови розчинення різних речовин у КФК.

Розгляд кінетичних кривих, зображених на мал.1, показує, що вони мають форму, близьку до S-подібної. У період "бухливого кипіння" (крива від початку координат до ліній-

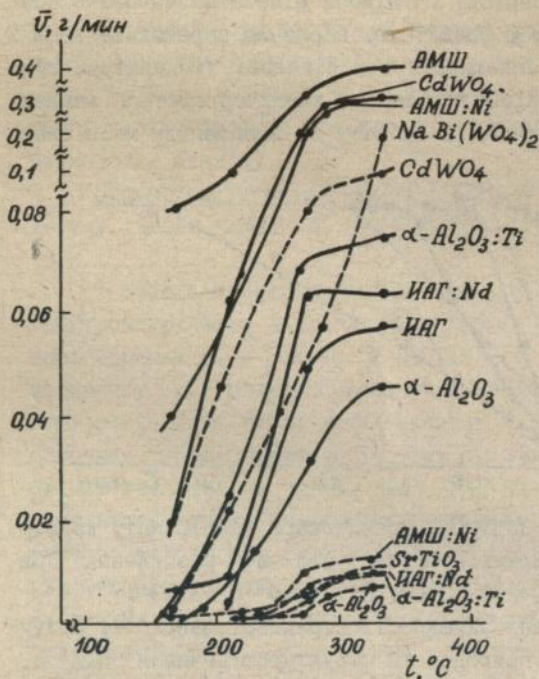
ного відрізка) в розчин переходить 20-25% речовини, а швидкість розчинення при цьому лімітує виділення із розплаву пару води. У другім періоді (лінійний відрізок) речовина розчиняється з найбільшою швидкістю, в розчин переходить до 97% $CdWO_4$ та 80-85% (у залежності від кінцевої температури розплаву (t_c)) Al_2O_3 . Кінцевий період характеризується зниженням швидкості розчинення (в зв'язку зі зменшенням маси твердої фази).



Мал.1. Залежність доли (α) розчиненого вольфрамату кадмію (1-3) та оксиду алюмінію (1'-3') від часу розчинення при t_c 215° С (1, 1'), 270° С (2, 2'), 330° С (3, 3').

На мал.2 показані залежності середньої швидкості розчинення (\bar{V}) різних за природою та структурою речовин від t_c . Видно, що різке збільшення швидкості розчинення шихти спостерігається при 210-270° С. На кривих $\bar{V}-t_c$ спостерігається ефект насичення, який вказує, що оптимальними значеннями t_c для шихти та монокристалів є відповідно 270-300° С. Проводити розчинення при більш високих температурах не доцільно, оскільки утворюються скловидні продукти, які погано розчиняються у воді.

Одержані температурно-часові характеристики використані для оптимізації умов термообробки при розкриванні різних оксидних матеріалів за допомогою КФК (табл.1). Умовна розчинність істотно різниться для речовин різної природи, а також для шихти та монокристалів одного і того ж складу. Установлено, що значення $L_{умов}$ для сполук на основі оксиду вольфраму не залежить, а для сполук на основі оксиду алюмінію мало залежить від t_c .



Мал.2. Залежність швидкості розчинення (\bar{V}) різних матеріалів від температури. Шихта (—), монокристал (---). (AMШ - алюмомагнієва шпінель, ІАГ - ітрій-алюмінієвий гранат).

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ H_3PO_4 -ОКСИДНИЙ МАТЕРІАЛ, ЯКІ ІНІЦІЮЮТЬСЯ ТЕРМІЧНИМ ВПЛИВОМ, ЗА ДАНИМИ ЯМР

Склад та механізм розчиняючої дії полікислот, які одержуються в процесі нагрівання фосфорної кислоти, як і комплексів, що утворюються при розчиненні аналізованих речовин у КФК, та їх стійкість при розбавленні в воді, вивчені методом ЯМР. Запис спектрів ЯМР кристалічних та рідких зразків проводився на універсальному спектрометрі "Bruker СХР-200" з використанням одно- та багатоімпульсних послідовностей, а також обертання під магнічним кутом у режимі накопичення.

На першій стадії поступове нагрівання 75%-ної ортофосфорної кислоти призводить до зникання основної кількості води. При температурі 115, 220, 270° С відзначено утворення ряду продуктів конденсації ортофосфорної кислоти, які домі-

нують в системі у вибраному інтервалі температур, а саме ди-, три- та тетрафосфорної кислот, відповідно, ідентифікацію яких провадили за спектрами ЯМР.

Таблиця 1
Оптимальні умови розчинення деяких монокристалів та вихідної шихти

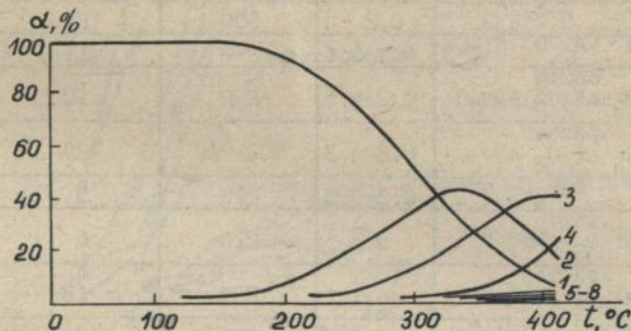
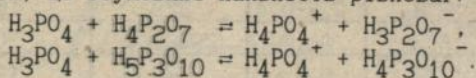
Речовина	Маса наважки, г	Температура (t_c), °C	Час розчинення, хв.	$L_{\text{умов.}}^*$
шихта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,3-0,4	270	16	0,050
кристал $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,15	290-300	30	0,016
шихта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$	0,3	270	13	0,090
кристал $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$	0,2	300	25	0,020
шихта $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Y}_2\text{O}_3$	0,3-0,4	270	11	0,070
шихта $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot k\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,3-0,5	270	10	0,090
кристал $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot k\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,2-0,3	300-320	20	0,050
шихта $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MgO}$	0,3-0,6	270	5	0,200
шихта $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MgO}:\text{Ni}$	0,3	270	6	0,200
кристал $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MgO}:\text{Ni}$	0,1	270	18	0,030
шихта SrTiO_3	0,1	330	9	0,010
шихта CdWO_4	0,6-0,8	265	9	>0,40
кристал CdWO_4	0,6-0,8	270	15	0,400
кристал $\text{NaBi(WO}_4)_2$	0,4-0,8	300-330	8	>0,40

* Умовна розчинність (в г речовини на 1 мл вихідної H_3PO_4) при $t_c = 270^\circ\text{C}$.

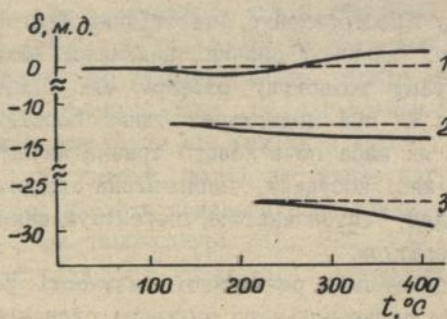
Завдяки роздільному спостереженню аналогічних фрагментів різних індивідуальних сполук у розчині виявилась можливість розрахувати діаграму розподілу фосфору між різними кислотними формами (мал.3) при додержанні таких постійних експериментальних умов, як маса початкового зразка кислоти, форма та матеріал реакційної посудини, теплотвірна здатність нагрівача, час витримання, інтенсивність перемішування та спосіб вимірювання температури.

З точки зору прогнозування реакційної здатності розчинника важливим є ефект сильнопольного зміщення сигналів у

спектрах ЯМР ^{31}P , який супроводжує послідовне термічне генерування поліфосфатних гомологів (мал.4). При цьому необхідно враховувати факт зменшення основних властивостей у ряду $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10} > \text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$. У міру зникання води рівновага: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ зміщується в бік утворення молекулярної форми. В цих умовах найбільш сильною основою, що залишається в системі, є молекули ортофосфорної кислоти. Близні гомологи мають більш яскраво виражену кислотну функцію, що обумовлює наявність рівноваг:



Мал.3. Діаграма розподілу фосфору між різними фосфорними кислотами: 1 - H_3PO_4 ; 2 - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 3 - $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; 4 - $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$; 5:8 - $\text{H}_{n+2}\text{H}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 5:8$).



Мал.4. Температурна залежність положення сигналів. 1- H_iPO_4 ; 2- $\text{H}_i\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{H}_i\text{P}_3\text{O}_{10}$ (кінцеві групи); 3- $\text{H}_i\text{P}_3\text{O}_{10}$ (серединний фрагмент), де i - відповідає невизначеному ступеню дисоціації.

На користь того, що динаміка значень δ фосфатного сигналу вказує на перехід фосфорної кислоти із молекулярної в катіонну форму H_4PO_4^+ , свідчать дані ЯМР ^{31}P для аналогів: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ ($\delta = +36,2$ м.д.) та $[(\text{CH}_3\text{O})_4\text{P}]^+$ ($\delta = +51,2$ м.д.). Таким чином, в міру витрачання H_3PO_4 у процесі конденсації, з одного боку, збільшується вихід ди- та трифосфатних форм. З другого, формування вищих, більш кислих гомологів приводить до збільшення ймовірності утворення H_4PO_4^+ .

Одержані дані дають підставу вважати, що при введенні в такий розчинник металооксидних сполук відбувається дестабілізація зв'язку метал - кисень і значне порушення регулярності структури поверхневих шарів розчинюваного матеріалу. Факторами розчиняючої дії є як кислотно-основні перетворення O^{2-} у реакції з катіоном H_4PO_4^+ , у результаті яких можливе утворення форм з кислотною функцією, яка збільшується в ряду: $\text{O}^{2-} < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{H}_3\text{O}^+$, так і комплексоутворювальна (по відношенню до кристалоскладавчих катіонів металів) здатність ди- та трифосфатних аніонів, що формуються у відповідних умовах.

Дані ЯМР ^{27}Al , ^{31}P , ^{113}Cd дали можливість дістати уявлення про стан іонів, що перейшли в розчин.

У спектрах ЯМР ^{27}Al розчинів $\text{AlCl}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 20°C спостерігається сигнал, обумовлений іонами алюмінію, в октаедричному кисневому оточенні яких переважають молекули води. У міру їх видалення із системи ($t \geq 150^\circ\text{C}$) відповідні місця в координаційній сфері займають аніони ортофосфорної кислоти, аж до утворення комплексу $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6^{3-}$ (δ від 0 до -19 м.д.). При більш високих температурах відбувається перерозподіл алюмінію між формами, в яких оточення центрального атома складають шість і чотири атомів кисню. В цих умовах збільшення кількості тетраедричних форм ($\text{Al}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^-$ ($\delta = +52$ м.д.)) відбувається симбатно накопиченню дифосфатів.

Нааявність ди- та трифосфат-іонів (L^{n-}) визначає хід розчинення і вольфрамвісних сполук, розчинність яких відбувається за рахунок розчинних комплексів $\text{WO}_2\text{L}_2^{(2n-4)-}$. Вимірювання ЯМР ^{113}Cd показали, що в інтервалі температур $180\text{-}340^\circ\text{C}$ координаційне оточення Cd^{2+} складають лабільні монодентатні фосфат-іони різного типу. Дискретні сигнали, що

спектрофотометрі "Сатурн" з використанням газових сумішей ацетилен-повітря (АП), пропан-бутан-оксид діазоту (ПБОД), ацетилен-оксид діазоту (АОД) для атомізації аерозолей фосфорнокислих розчинів випробовуваних речовин. Було вивчено осьовий розподіл по висоті факелу інтенсивності випромінювання (поглинання) спектральних ліній визначених елементів у залежності від складу газової суміші. Результати досліджень представлені в табл.2. Зокрема, було встановлено, що висота внутрішнього конусу полум'я (l) для даного елемента не змінюється при заміні матриці, тоді як зона, що фотометрується (h), специфічна для кожної основи, буферні добавки на неї не впливають. Вивчено також вплив фосфорної кислоти та компонентів матриць на аналітичні сигнали елементів, що визначаються.

Таблиця 2
Оптимальні умови полум'яно-спектрометричного визначення елементів

Визначений елемент	Метод	Полум'я	Витрата, л/ч (для полум'я АВ и АОД)		l , мм	h , * мм
			горючого газу	окислювача		
Li, Na, K, Rb, Cs	АЕ	АП ПБОД	95	620	3	6-9
Mg	АА	АП ПБОД	95	620	2-3	8-9
		АОД	480	580	2-3 10	7-8 9
Ca	АЕ	АОД	425	580	1-2	5-6
Sr	АЕ	АОД	440	580	2	5-6
Ba	АЕ	АОД	460	580	4	5-6
Al	АЕ	АОД	490	560	5-10	9
	АА	АОД	530	560	15-20	8
Y	АА	АОД	550	560	25-30	12
Nd, Ti, V	АА	АОД	515-530	580	30-35	10
Co, Ni	АА	АП ПБОД	70	690	1-2	6-9

* Інтервал значень h відповідає його змінню для різних матриць.

ЗАСТОСУВАННЯ ФОСФОРНОКИСЛОГО РОЗКЛАДУ ДЛЯ АТОМНО-ЕМІСІЙНОГО ТА АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО АНАЛІЗУ ТУТОПЛАВКИХ СПЛУК

Результати досліджень були використані для розробки нових методик аналізу складних оксидних монокристалів.

Правильність розроблених методик визначення основних компонентів ІАГ та АМШ підтверджують досліди за схемою "зведено-знайдено", а також зіставлення результатів аналізу, от-

риманих запропонованим та іншими методами. Зауважимо, що з числа останніх комплексонометрія дає змогу визначати тільки суму ітрію та неодиму в ІАГ, дуговий атомно-емісійний аналіз порівняно з запропонованим методом має нижчу точність, а рентгенофлуоресцентний аналіз вимагає великих наважок.

Основні характеристики методик визначення легуючих елементів і домішок показані в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристики методик полум'яно-спекторметричного аналізу монокристалів з застосуванням фосфорнокислого розкладу

Аналізована сполука	Визначений елемент	Діапазон вмісту, мас. %	C_{\min} , %	s_r	Дійсний вміст елемента, мас. %
α -Al ₂ O ₃ , nAl ₂ O ₃ · ·mMgO	Легуючі елементи				
	Ti	1·10 ⁻² -2,0		0,14-0,04	5·10 ⁻³ - 0,4
	V	5·10 ⁻³ -2,0		0,10-0,03	5·10 ⁻³ - 0,4
	Co	7·10 ⁻³ -2,0		0,12-0,02	0,01 - 0,6
β -Al ₂ O ₃	Ni	7·10 ⁻³ -2,0		0,12-0,02	<7·10 ⁻³ - 0,13
	Li	1·10 ⁻³ -10,0		0,05-0,0	1·10 ⁻³ - 0,7
	Na	0,2 -10,0		0,04-0,02	0,7 - 6,0
nAl ₂ O ₃ · ·mY ₂ O ₃	Mg	0,2 -2,0		0,04-0,01	0,8
	Nd	0,3 -3,0		0,05-0,11	0,5 - 4,2
α -Al ₂ O ₃	Домішки розповсюджених елементів				
	Na	5·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴	0,14-0,07	<5·10 ⁻⁴ - 0,19
	K	1·10 ⁻³ -5·10 ⁻²	1·10 ⁻³	0,13-0,02	<1·10 ⁻³ - 0,06
nAl ₂ O ₃ · ·mY ₂ O ₃	Ca	1·10 ⁻³ -2·10 ⁻¹	5·10 ⁻⁴	0,10-0,02	1·10 ⁻³ - 0,03
	Na	5·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴	0,12-0,03	<5·10 ⁻⁴ -7·10 ⁻³
	K	1·10 ⁻³ -5·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴	0,13-0,02	<5·10 ⁻⁴ -9·10 ⁻³
CdWO ₄	Ca	5·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴	0,13-0,09	7·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻³
	Na	1·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	0,07-0,03	2·10 ⁻⁴ -1·10 ⁻²
	K	2·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	0,06-0,02	<2·10 ⁻⁴
SrTiO ₃ , nGa ₂ O ₃ · ·mGd ₂ O ₃ · ·kSc ₂ O ₃	Ca, Mg	1·10 ⁻⁴ -1·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴	0,06-0,02	<1·10 ⁻⁴
	Ca	5·10 ⁻⁴ -3·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴	0,04-0,02	4·10 ⁻³

При визначенні запропонованим методом розповсюджених елементів (Na, K, Mg, Ca) вдається уникнути застосування лужних плавнів та сумішей кислот, які обмежують зниження C_{\min} через високий рівень фону.

Розроблені методики дозволили розв'язати ряд питань одержання монокристалів із заданими властивостями та впливу складу на їх характеристики.

ВИСНОВКИ

1. Виявлені основні закономірності фосфорнокислого розкладу тугоплавких оксидних матеріалів та оптимізовані умови такого розкладу для підвищення ефективності їх полум'яно-спектрометричного аналізу.

2. Одержані основні температурно-часові характеристики процесу розчинення в конденсованій фосфорній кислоті таких сполук: α -, β - Al_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot Ti$ (V, Ni, Co); $m Al_2O_3 \cdot n Y_2O_3$; $m Al_2O_3 \cdot n Y_2O_3 \cdot k Nd_2O_3$; $m Al_2O_3 \cdot n MgO$; $SrTiO_3$; $CdWO_4$; $NaBi(WO_4)_2$; $KGd(WO_4)_2$. Установлено, що умовна розчинність і час повного розчинення залежать від природи речовини, її передісторії (порошки чи монокристали).

3. Методами гетероядерної ЯМР спектроскопії в інтервалі температур 120-400° С вивчений процес конденсації ортофосфорної кислоти, проведена ідентифікація поліфосфорних кислот, що утворюються. На основі одержаних даних розрахована діаграма розподілу фосфору між різними реакційноздатними формами.

4. Визначені кислотно-основні функції розчинника, який формується у процесі термічних перетворень ортофосфорної кислоти. Установлений механізм розчиняючої дії ортофосфорної кислоти в інтервалі температур 20-400° С на алюміній-, вольрам- і кадмійвмісні сполуки, який включає розпушування аніонної частини за рахунок взаємодії з кислотним агентом $H_4PO_4^+$ та переведення в розчин катіонів у формі комплексів з моно-, ди- та тридентатними орто-, ди- та трифосфатними лігандами.

5. Вивчені залежності інтенсивності випромінювання (або поглинання) спектральних ліній лужних, лужноземельних, рідкісноземельних та перехідних металів при наявності фосфорної кислоти і досліджуваних матриць від режиму роботи атомізато-

ра. Показано, що співвідношення горючий газ-окислювач, яке є оптимальним для визначеного елемента, не залежить від матриці, тоді як фотометрична зона є специфічною для кожної основи.

6. Вивчено вплив фосфорної кислоти та компонентів матриць на аналітичні сигнали елементів, які визначаються. Показано, що оптимізація режиму горіння полум'я, а також введення буферних речовин дозволяє знизити матричні ефекти.

7. Розроблені методики визначення мікродомішок Na, K, Ca в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Ca в SrTiO_3 ; Na, K, Ca, Mg в CdWO_4 ; легуючих додатків Li, Mg в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Nd в ІАГ; Ti, V, Fe, Co, Ni в корунді; Li, Rb, Cs, Sr, Ba в CdWO_4 ; стехіометричного складу ітрій-алюмінієвого гранату та алюмомагнієвої шпінелі.

8. Розроблені методики використані при розв'язанні питань одержання монокристалів із заданими властивостями та впливу складу на їх характеристики.

Основний зміст дисертації викладено в роботах:

1. Потапова В.Г., Друзенко Т.В. Определение щелочных металлов в β -алюминатных материалах для твердых электролитов // Сб. "Выращивание, исследование и применение монокристаллов". Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1985. №5. С.113-116.

2. Золотовицкая Э.С., Потапова В.Г., Друзенко Т.В. Пламенно-фотометрическое определение оксидов лития и магния в твердых электролитах на основе β -глинозема // Завод.лаб. 1987. Т.53. №4. С.33-35.

3. Золотовицкая Э.С., Потапова В.Г., Друзенко Т.В. Определение примесей и легирующих добавок в тугоплавких монокристаллах после их фосфорнокислого разложения // Высокочистые вещества. 1990. №2. С.202-207.

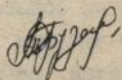
4. Золотовицкая Э.С., Потапова В.Г., Друзенко Т.В., Штитильман Э.В. Определение микропримесей в вольфрамате кадмия // Журн.аналит.химии. 1991. Т.46. Вып.12. С.2423-2427.

5. Золотовицкая Э.С., Потапова В.Г., Друзенко Т.В., Филиппович Л.И., Бланк А.Б. Установление стехиометрического состава сложных оксидов методами спектрометрии пламени // Журн.аналит.химии. 1994. Т.49. Вып.5. С.77-80.

6. Друзенко Т.В., Трачевський В.В., Потапова В.Г.,

Бланк А.Б. Процеси розчинення тугоплавких оксидних матеріалів в конденсованих кислотах $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, H_3PO_7 та H_2PNO_6 за даними ЯМР // VI науково-технічний семінар "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук": Тез. докл. Львів: 1993. С.71.

Результати дисертації опубліковані також як тези 7 доповідей на наукових конференціях.



Друзенко Т.В. Фосфорнокислое разложение в пламенно-спектрометрическом анализе тугоплавких оксидных материалов.

Диссертация - на правах рукописи - на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02-аналитическая химия, Физико-химический институт НАН Украины, Одесса, 1995.

Защищается 6 научных работ, в которых изучены основные закономерности фосфорнокислого разложения тугоплавких монокристаллов на основе оксидов алюминия, вольфрама, титана для разработки методик пламенно-спектрометрического определения в них примесей, легирующих элементов и основных компонентов. Установлено, что растворяющее действие ортофосфорной кислоты при температурах 120-400° С основано на взаимодействии исследуемых оксидов с кислотным агентом $H_4PO_4^+$ и комплексообразовании с анионами полифосфорных кислот. Разработанные методики анализа монокристаллов использованы для совершенствования технологии их получения.

Druzenko T.V. Decomposition in phosphoric acid for a flame-spectrometric analysis of refractory oxide materials.

Cand.Sci.Chem.Thesis (manuscript) on analytical chemistry (02.00.02), Physico-chemical Institute, National academy of Sciences of Ukraine, Odessa, 1995.

Defended are 6 scientific works in which the main regularities of the decomposition of refractory single crystals based on aluminium, titanium and tungsten oxides in phosphoric acid are studied. It is shown that such a method of decomposition raises the efficiency of flame-spectrometric analysis of the said materials. Stated is the mechanism of the dissolving action of phosphoric acid at temperatures 120-400° C, comprising the interaction of these substances with the acid agent $H_4PO_4^+$ and the complex formation with polyphosphoric acid anions. The methods of analysis of single crystals used for improvement of the technology of their production.

Ключові слова:

фосфорна кислота, розчинення, тугоплавкі оксидні монокристали, полум'яно-спектрометричний аналіз.

Підписано до друку 04.01.1995. Формат 60x84 1/16. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 1,0. Ум. фарбо-відб. 1,0. Тираж 100 пр.
Зак. № 1.

Ротапринт Інституту монокристалів НАН України. Харків,
пр. Леніна, 60. Тел. 30-70-97.

456743

AB 31.774