Физико-химическое моделирование поведения примесей при их концентрировании отгонкой основы пробы MoO_3

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

Учреждение российской Академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН (ИНХ СО РАН) 630090 Новосибирск, просп. Лаврентьева,3, shelp@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 12 октября 2010г. Принята к публикации 12 ноября 2010 г.

Физико-химическое моделирование процесса концентрирования примесей отгонкой основы пробы применено к концентрированию примесей в MoO_3. Моделирование позволяет исследовать влияние на полноту концентрирования таких факторов, как температура отгонки, коэффициент концентрирования, дисперсность пробы и степень окисления аналитов в пробе. В результате моделирования оказывается возможным разделить примеси на группы по их способности к концентрированию: примеси, практически полностью остающиеся в концентрате; примеси, полностью переходящие в газовую фазу; примеси, частично переходящие в газовую фазу, а также понять, почему конкретная примесь попадает в данную группу и в ряде случаев выбрать пути сохранения примесей в концентрате.

SHESTAKOV V.A., SHELPAKOVA I.R., TSYGANKOVA A.R., AND PETROVA N.I. PHYSICO-CHEMICAL MODELING THE BEHAVIOR OF IMPURITIES UNDER THEIR CONCENTRATION BY DISTILLING OFF THE MATRIX OF MOLYBDENUM TRIOXIDE SAMPLE - Physico-chemical modeling of concentration process of impurities by distilling off the sample matrix was applied to the concentration of impurities in MoO_3. The modeling allows one to study to what extent the concentration is affected by such factors as the temperature at which distilling off is carried out, the concentration coefficient, the dispersity of a sample and the oxidation level of analytes in the sample. Due to modeling, it turns to be possible to divide impurities into groups by their ability to concentration: impurities practically completely remaining in the concentrate and impurities completely transferring into a gas phase, and impurities partly transferring into a gas phase. The modeling also permits one to understand why a particular impurity falls into this group and to choose ways for preservation of impurities in the concentrate.

Ключевые слова : триоксид молибдена, концентрирование, физико-химическое моделирование

Key words: molybdenum trioxiode, concentration, physico-chemical modeling

ВСТУПЛЕНИЕ

Концентрирование примесей отгонкой основы пробы – один из эффективных путей снижения пределов их обнаружения в веществах высокой чистоты. Для понимания поведения примесей в процессе концентрирования и поиска путей сохранения их в концентрате мы применили физико-химическое моделирование.

В основу предлагаемых моделей положено соотношение скоростей переноса в газовую фазу основы и примеси. В [1,2] мы представили моделирование поведения примесей, содержащихся в оксиде висмута, в предположении, что отгонка основы пробы в виде $BiCl_3$ осуществляется в кинетическом режиме, когда скорость реакции хлорирования Bi_2O_3 газообразным HCl существенно превышает скорость обратной реакции и разница в поведении примесей определяется кинетикой реакций на поверхности раздела конденсированная фаза-газ. В [1] считали, что проба является гетерофазной (состоит из гранул основы и гранул примеси), а в [2] – состоит из гранул твердого раствора примесей в основе. В [3] была использована другая модель, основанная на допущении, что отгонка осуществляется в квазиравновесном режиме, когда парциальные давления всех молекулярных форм в газе у поверхности раздела конденсированная фаза - газ определяются условиями термодинамического равновесия. Влияние дисперсности пробы на отгонку гетерофазных проб, а также проб, состоящих из гранул твердого раствора примеси в основе, исследовано в [4]. Отметим, что из-за достаточно грубых допущений модели не предназначены для количественного описания процесса отгонки.

В настоящей работе модель отгонки основы пробы в квазиравновесном режиме применена для описания химического концентрирования примесей в MoO_3 по химико-спектральной методике, описанной в [5] (химико-атомно-эмиссионный спектральный – ХАЭС – анализ).

Методика [5] основана на концентрировании примесей отгонкой основы в виде MoO_2Cl_2, который образуется при взаимодействии пробы с

хлором (t = 350°C) в проточном реакторе, и возбуждении излучения концентрата в дуге постоянного тока.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Для характеристики полноты концентрирования примесей использовали величину $m_К/m_П$ (отношение масс примеси в концентрате и пробе). Разработка и особенности использованной модели подробно изложены в [3], поэтому ниже представлены только результирующие соотношения.

Текущая мольная доля примеси x_B в процессе отгонки основы пробы выражена соотношением:

$$x_B = (x_{B,П} n_A + n_{s,B})/(n_A + x_{B,П} n_A + n_{s,B}), \quad (1)$$

где $x_{B,П}$ – концентрация примеси в пробе, мольная доля;

n_A - текущее количество молей основы;

$n_{s,B}$ - текущее количество молей примеси на поверхности раздела фаз примесь-газ, определяемое выражением:

$$n_{s,B} = x_{B,П} \int_{n_A}^{n_{A,П}} \exp[u(n_A^{1/3} - y^{1/3})]dy \quad (2)$$

Здесь $u = \frac{3S_{P,B}}{k S_{P,A}}$, $k \approx 6D(\frac{M_П}{\rho N_0})^{1/3}$,

D - дисперсность пробы, $см^{-1}$, $M_П$ – масса пробы, г, N_0 – число Авогадро, ρ - плотность основы, $S_P = \Sigma z_i P_i$ (z_i – количество атомов элемента основы или примеси в формульной единице i –той молекулярной формы вещества в газовой фазе, P_i – равновесное парциальное давление этой формы), $n_{А,П}$ – количество молей основы в пробе.).

Таблица 1. Данные для расчета величины $m_К/m_П$

Примесь	m_{Kmin}, моль*	Соединения примесей в конденсир. фазе в равновесии с MoO_3	Основные молекулярные формы примесей в газовой фазе	$\frac{S_{P,B}}{S_{P,A}}$		
				300°C	350°C	400°C
Al	$1{,}8\cdot10^{-10}$	Al_2O_3	$AlCl_3$	$4{,}9\cdot10^{-15}$	$4{,}0\cdot10^{-14}$	$2{,}3\cdot10^{-13}$
Ba	$1{,}4\cdot10^{-10}$	$BaCl_2$	$BaCl_2$	$3{,}3\cdot10^{-21}$	$3{,}9\cdot10^{-19}$	$2{,}2\cdot10^{-17}$
Be	$5{,}5\cdot10^{-11}$	BeO	$BeCl_2$	$1{,}5\cdot10^{-14}$	$1{,}6\cdot10^{-13}$	$1{,}2\cdot10^{-12}$
Bi	$9{,}6\cdot10^{-12}$	BiClO	$BiCl_3$	$2{,}2\cdot10^{-1}$	$1{,}7\cdot10^{-1}$	$1{,}5\cdot10^{-1}$
Ca	$6{,}2\cdot10^{-10}$	$CaCl_2$	$CaCl_2$	$3{,}5\cdot10^{-18}$	$2{,}1\cdot10^{-16}$	$6{,}2\cdot10^{-15}$
Cd	$2{,}2\cdot10^{-11}$	$CdCl_2$	$CdCl_2$	$3{,}4\cdot10^{-8}$	$2{,}8\cdot10^{-7}$	$1{,}7\cdot10^{-6}$
Co	$1{,}7\cdot10^{-10}$	$CoCl_2$	$CoCl_2$	$3{,}5\cdot10^{-9}$	$3{,}9\cdot10^{-8}$	$3{,}0\cdot10^{-7}$
Cr	$9{,}6\cdot10^{-11}$	Cr_2O_3	CrO_2Cl_2	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
Cr^{3+}	$9{,}6\cdot10^{-11}$	Cr_2O_3	$CrCl_3$	$1{,}2\cdot10^{-12}$	$8{,}0\cdot10^{-12}$	$3{,}4\cdot10^{-11}$
Cu	$7{,}9\cdot10^{-12}$	$CuCl_2$	$CuCl_2$	$3{,}3\cdot10^{-6}$	$1{,}9\cdot10^{-5}$	$6{,}4\cdot10^{-5}$
Fe	$8{,}9\cdot10^{-11}$	Fe_2O_3	$FeCl_3$, Fe_2Cl_6	$8{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$1{,}3\cdot10^{-5}$
Ga	$2{,}2\cdot10^{-11}$	Ga_2O_3	$GaCl_3$	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$1{,}1\cdot10^{-2}$	$8{,}3\cdot10^{-3}$
Ge	$1{,}3\cdot10^{-10}$	GeO_2	$GeCl_4$	$8{,}5\cdot10^{-1}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$9{,}6\cdot10^{-2}$
In	$1{,}7\cdot10^{-11}$	$InCl_3$	In_2Cl_6, $InCl_3$	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}1\cdot10^{-1}$	$4{,}3\cdot10^{-1}$
Mg	$2{,}1\cdot10^{-10}$	$MgCl_2$	$MgCl_2$	$5{,}5\cdot10^{-12}$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	$1{,}2\cdot10^{-9}$
Mn	$9{,}1\cdot10^{-12}$	$MnCl_2$	$MnCl_2$	$2{,}0\cdot10^{-9}$	$1{,}8\cdot10^{-8}$	$1{,}0\cdot10^{-7}$
Pb	$2{,}4\cdot10^{-11}$	$PbCl_2$	$PbCl_4$	$7{,}0\cdot10^{-1}$	$3{,}2\cdot10^{-1}$	$1{,}7\cdot10^{-1}$
Pb^{2+}	$2{,}4\cdot10^{-11}$	$PbCl_2$	$PbCl_2$	$1{,}3\cdot10^{-6}$	$8{,}3\cdot10^{-6}$	$3{,}9\cdot10^{-5}$
Sn	$4{,}2\cdot10^{-11}$	SnO_2	$SnCl_4$	$2{,}3\cdot10^{0}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$	$5{,}8\cdot10^{-3}$
Ti	$1{,}0\cdot10^{-10}$	TiO_2	$TiCl_4$	$2{,}7\cdot10^{-10}$	$4{,}5\cdot10^{-10}$	$7{,}0\cdot10^{-10}$
V	$4{,}9\cdot10^{-11}$	V_2O_5	$VOCl_3$	$1{,}4\cdot10^{-1}$	$8{,}3\cdot10^{-2}$	$8{,}9\cdot10^{-2}$
W	$1{,}1\cdot10^{-9}$	WO_3	WO_2Cl_2	$5{,}5\cdot10^{-6}$	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$3{,}4\cdot10^{-5}$
Zn	$7{,}9\cdot10^{-11}$	$ZnCl_2$	$ZnCl_2$	$8{,}5\cdot10^{-4}$	$2{,}7\cdot10^{-3}$	$6{,}4\cdot10^{-3}$
Zr	$5{,}5\cdot10^{-11}$	ZrO_2	$ZrCl_4$	$4{,}2\cdot10^{-14}$	$1{,}7\cdot10^{-13}$	$5{,}3\cdot10^{-13}$

*Предел обнаружения примеси методом АЭС в $1\cdot10^{-3}$ г остатка после отгонки основы пробы.

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

Параметр концентрирования $\frac{m_K}{m_П} = \frac{x_K}{q \cdot x_П}$,

где $q = M_П / M_K$ – отношение массы пробы к массе концентрата, рассчитывается из (1) и (2) с использованием метода численного интегрирования.

Данные для расчета $m_K/m_П$ при концентрировании примесей в MoO_3 приведены в табл.1. Как и в [3], величины S_P получены расчетом состава фаз, находящихся в равновесии, с использованием банка данных СМЭТ [6,7]. Очевидно, что возможно использование других банков, содержащих информацию о термодинамических свойствах индивидуальных веществ и программное обеспечение для расчета химических равновесий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно расчету при взаимодействии MoO_3 с хлором в интервале температур 300-400°С в условиях равновесия конденсированная фаза - газ основной молекулярной формой соединений молибдена в конденсированной фазе является $MoO_{3(s)}$, а в газовой – MoO_2Cl_2. Как видно из табл. 1, Cr и Pb, в отличие от других элементов, при переходе в газовую фазу в условиях равновесия меняют степень окисления. Учитывая, что в реальных условиях окислительно-восстановительные реакции могут быть кинетически заторможены, мы провели дополнительные расчеты величины $m_K/m_П$ для Cr^{3+} и Pb^{2+} в предположении, что при переходе в газовую фазу их степень окисления не меняется (условное равновесие).

При химико-спектральном анализе с дуговым возбуждением излучения навеску пробы обычно варьируют от 0.1 г. до 1 г., а остаток после отгонки не должен превышать $1 \cdot 10^{-3}$ г. В этом случае основа по принятой методике дугового АЭС анализа, как правило, не влияет на интенсивности линий аналитов и возможно использованное образцов сравнения (ОС) на основе графитового порошка. Последнее важно, если иметь в виду унификацию инструментальной части химико-спектральных методик и простоту изготовления ОС на основе г.п. по сравнению с изготовлением их на других основах. Расчет величины $m_K/m_П$ был выполнен при следующих параметрах:

- температура отгонки – 300°С, 350°С и 400°С;
- дисперсность пробы – 100 см $^{-1}$ (размер гранул 100 мкм), 500 см $^{-1}$(20 мкм) и 10000 см $^{-1}$ (1 мкм);
- концентрация примеси в пробе – $x_П = x_{П,min}$, $10 \cdot x_{П,min}$, $100 \cdot x_{П,min}$, где $x_{П,min}$ – предел обнаружения примеси в пробе, когда нет потерь при концентрировании;
- коэффициент концентрирования – q = 1000, 100, 10.
- масса пробы 1г и 0,1 г.
- масса концентрата $1 \cdot 10^{-3}$ г.

Анализ полученных результатов показал, что наиболее существенными параметрами, определяющими поведение примеси при концентрировании, являются дисперсность пробы и величина $\frac{S_{P,B}}{S_{P,A}}$.

В качестве примера в табл. 2 приведены результаты расчета полноты концентрирования примесей в зависимости от температуры отгонки при D=100 и q = 1000.

Таблица 2. Зависимость полноты концентрирования от температуры отгонки (D =100, q = 1000)

Примесь	$X_{П,min}$*, мольные доли	$m_K/m_П$		
		300°С	350°С	400°С
Al	$2{,}6 \cdot 10^{-8}$	1,0	1,0	1,0
Ba	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	1,0	1,0	1,0
Be	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$	1,0	1,0	1,0
Bi	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Ca	$8{,}8 \cdot 10^{-8}$	1,0	1,0	1,0
Cd	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$	1,0	$9{,}7 \cdot 10^{-1}$	$8{,}5 \cdot 10^{-1}$
Co	$2{,}4 \cdot 10^{-8}$	1,0	1,0	$9{,}7 \cdot 10^{-1}$
Cr	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
Cr^{3+}	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$	1,0	1,0	1, 0
Cu	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	$7{,}2 \cdot 10^{-1}$	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
Fe	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	$4{,}6 \cdot 10^{-1}$	$3{,}8 \cdot 10^{-1}$	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$
Ga	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Ge	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
In	$2{,}4 \cdot 10^{-9}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Mg	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$	1,0	1,0	1,0
Mn	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	1,0	1,0	$9{,}9 \cdot 10^{-1}$
Pb	$3{,}5 \cdot 10^{-9}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Pb^{2+}	$3{,}5 \cdot 10^{-9}$	$8{,}8 \cdot 10^{-1}$	$4{,}5 \cdot 10^{-1}$	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$
Sn	$6{,}1 \cdot 10^{-9}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Ti	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$	$9{,}6 \cdot 10^{-1}$	$9{,}6 \cdot 10^{-1}$	$9{,}6 \cdot 10^{-1}$
V	$6{,}9 \cdot 10^{-9}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
W	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	$5{,}8 \cdot 10^{-1}$	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$
Zn	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$
Zr	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$	1,0	1,0	1,0

* Если примесь полностью остается в концентрате.

Все примеси были разделены на группы по их способности к концентрированию. К 1-ой группе отнесли примеси, которые в пределах указанных параметров сохраняются в концентрате независимо от температуры процесса, концентрации примеси в пробе, дисперсности пробы и коэффициента концентрирования, для них $m_K / m_П = 1.0$: Al. Ba, Be, Ca, Co, Cr^{3+}, Mg, Mn, Ti, Zr. Именно эти примеси, за исключением Cr, определяются по методике [5] и правильность анализа для них подтверждена методом «введено – найдено». Провести сопоставление результатов моделирования с экспериментом для твердых растворов Cr в триоксиде молибдена

трудно, поскольку получить воспроизводимые данные для этой примеси не удалось. Можно предположить, что последнее связано с тем, что Cr частично меняет степень окисления при переходе в газовую фазу (табл. 1).

Как видно из таблиц 1 и 2, часть примесей (например, Al, Be, Zr) в условиях отгонки не образует легколетучих хлоридов в конденсированной фазе, что способствует сохранению их в концентрате.

Таблица 3. Пределы обнаружения (C_{min}) примесей в триоксиде молибдена при q = 1000

Примесь	Аналитическая линия	C_{min}, % мас,
Al	266,0	$5\cdot10^{-7}$
Ba	233,5	$5\cdot10^{-6}$
Be	234,8	$5\cdot10^{-8}$
Ca	317,9	$5\cdot10^{-6}$
Co	242,4	$5\cdot10^{-7}$
Mg	277,9	$5\cdot10^{-7}$
Mn	279,8	$5\cdot10^{-8}$
Ti	307,8	$5\cdot10^{-7}$
Zr	339,1	$5\cdot10^{-7}$

В табл.3 приведены пределы обнаружения примесей 1-ой группы. Методика [5] предназначена для определения низких концентраций аналитов, близких к пределам обнаружения. При определении по этой методике концентраций, на 1-2 порядка величины больших предела обнаружения, коэффициент концентрирования может быть уменьшен. Отметим, что основа пробы отделяется не только с целью концентрирования, но и для обеспечения возможности АЭС анализа по ОС на основе графитового порошка.

Ко 2-й группе отнесли примеси, которые практически полностью теряются при отделении основы пробы отгонкой, для них $m_К/m_П = 10^{-lg(q)}$: Bi, Cr, Ga, Ge, In, Pb, Sn, V и Zn. За исключением примеси Cr, эксперимент «введено – найдено» подтвердил результаты расчета.

К 3-ей группе отнесли примеси, для которых $10^{-lg(q)} < m_К / m_П < 1.0$: Cd, Cu, Pb^{2+}, Fe, W. Расчет показал, что полнота их концентрирования проблематична и зависит от ряда факторов.

Остановимся подробно на поведении примесей 3-ей группы в процессе отгонки основы пробы.

В таблице 4 приведены данные о полноте концентрирования твердого раствора примесей 3-ей группы, рассчитанные по предложенной модели. Из этой таблицы видна возможность сохранения всех примесей 3-ей группы в мелкодисперсных пробах (D= 10000 $см^{-1}$, размер гранул 1 мкм) при любых q ≤ 1000. При меньшей дисперсности потери значительны, однако они снижаются с уменьшением коэффициента концентрирования, которое возможно при сравнительно больших содержаниях примесей в пробе. Иначе говоря, согласно расчету полнота концентрирования примесей 3-ей группы возрастает с увеличением дисперсности пробы и с уменьшением коэффициента концентрирования. Отметим, что дисперсность вещества определяется технологией его получения, и увеличение дисперсности путем растирания пробы влечет за собой опасность неконтролируемого внесения распространенных аналитов в высокочистое вещество.

Таблица 4. Зависимость полноты концентрирования для элементов 3-ей группы от дисперсности пробы (расчет при t= 350°C, $x_П = x_{П,min}$) при разных q

D, $см^{-1}$	$m_К/m_П$									
	q = 1000					q = 100				
	Cd	Cu	Fe	Pb^{2+}	W	Cd	Cu	Fe	Pb^{2+}	W
100 (100мкм)	0,97	0,18	0,38	0,45	0,25	0,98	0,25	0,45	0,52	0,32
1000 (10 мкм)	1,0	0,83	0,90	0,92	0,86	1,0	0,86	0,92	0,93	0,88
10000 (1 мкм)	1,0	0,98	0,99	0,99	0,99	1,0	0,98	0,99	0,99	0,99

В табл. 5 показаны результаты эксперимента «введено-найдено» для этих примесей. Примеси вводили в образец MoO_3 из азотнокислых растворов, после чего образец прокаливали при t = 500°C для переведения их в оксиды.

Из таблицы видно, что при концентрировании примесей отгонкой основы гетерофазной пробы по Cd и Pb получен заниженный результат. Тем более потерь следует ожидать при отгонке основы пробы, в которой примесь находится в виде твердого раствора [3]. Расхождение результатов моделирования (близкие к 1 значения $m_К/m_П$ - табл.2, 4) и эксперимента «введено-найдено» для Cd, возможно, связано с тем, что кадмий образует летучую молекулярную форму, образование которой не учитывается при моделировании.Результаты эксперимента “введено-найдено” для Cu и Fe свидетельствуют об отсутствии потерь этих примесей, однако как показано в [3, 4], правильный результат, полученный этим методом, еще не означает отсутствие потерь при анализе пробы, состоящей из гранул твердого раствора и для подтверждения последнего необходим независимый метод анализа. В нашем распоряжении были пробы MoO_3 ч. д. а и MoO_3 сп. ч. с крупностью частиц 20 мкм (D=500 см-1). В таблице 6 показано сопоставление результатов определения Cu и Fe в этих пробах по методике [5] с данными атомно-абсорбционного анализа.

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

Таблица 5. Результаты эксперимента "введено-найдено" для примесей 3-ей группы.

Элемент, λ, нм	В пробе,%мас.	Введено,%мас.	Найдено с учетом содержания в пробе, %мас.
Cd 228,8	н/о ($2\cdot10^{-6}$)*	$(3,6\pm1,0)\cdot10^{-5}$	$(2,0\pm0,3)\cdot10^{-5}$
		$(1,4\pm0,3)\cdot10^{-5}$	$(7,4\pm0,9)\cdot10^{-6}$
Cu 327,3	$(1,7\pm0,7)\cdot10^{-5}$	$(2,7\pm0,6)\cdot10^{-5}$	$(3,1\pm0,8)\cdot10^{-5}$
		$(1,0\pm0,1)\cdot10^{-5}$	$(9,0\pm5,4)\cdot10^{-6}$
Fe 302,0	$(2,1\pm0,8)\cdot10^{-4}$	$(6,8\pm1,5)\cdot10^{-4}$	$(5,8\pm1,0)\cdot10^{-4}$
		$(2,1\pm0,1)\cdot10^{-4}$	$(2,2\pm0,8)\cdot10^{-4}$
Pb 283,3	$(1,1\pm0,1)\cdot10^{-5}$	$(5,8\pm1,2)\cdot10^{-5}$	$(3,4\pm0,8)\cdot10^{-5}$
		$(2,1\pm0,2)\cdot10^{-5}$	$(0,7\pm0,4)\cdot10^{-5}$

* н/о – примесь не обнаружена. В скобках указан предел ее обнаружения

Таблица 6. Сопоставление результатов определения Cu и Fe в пробах MoO_3 (D=500) независимыми методами

Проба	Примесь	Предел обнаружения по методике [5] при q = 100, % мас.	Результаты анализа, % мас*.	
			ХАЭС анализ по [5], q = 100	АА анализ
MoO_3 спектр.чистый. D = 500 $см^{-1}$	Cu	$5\cdot10^{-7}$	$(2,3\pm0,9)\cdot10^{-4}$	$(1,8\pm0,4)\cdot10^{-4}$
	Fe	$5\cdot10^{-6}$	$(2,1\pm1,0)\cdot10^{-3}$	$(2,1\pm0,5)\cdot10^{-3}$
MoO_3 ч. д.а. D = 500 $см^{-1}$	Cu	$5\cdot10^{-7}$	$(1,7\pm0,7)\cdot10^{-5}$	н/о ($2\cdot10^{-5}$)**
	Fe	$5\cdot10^{-6}$	$(2,1\pm1,0)\cdot10^{-4}$	$(4,3\pm1,3)\cdot10^{-4}$

* указан 95% доверительный интервал

** н/о – примесь не обнаружена. В скобках указан предел ее обнаружения.

Для ХАЭС анализа использовали коэффициент концентрирования q = 100. Из таблицы видно, что в этом случае результаты анализа практически совпадают. Следовательно, в мелкодисперсных пробах возможно определение Cu и Fe по методике [5], если использовать коэффициент концентрирования q = 100. Тем не менее, необходимо иметь в виду возможность занижения результатов анализа по этим примесям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химическое моделирование процесса концентрирования примесей отгонкой основы пробы оксида молибдена способствует пониманию поведения примесей при их концентрировании. Моделирование позволило разделить примеси на 3 группы: сохраняющиеся в концентрате, теряющиеся при отгонке основы и частично теряющиеся в этом процессе. Расчет по модели повышает надежность выводов о возможности определения конкретных примесей, позволяет предвидеть возможные систематические погрешности анализа, а также найти условия сохранения примесей 3-ей группы в концентрате.

Показана возможность определения примесей Fe и Cu в мелкодисперсных пробах при небольшом коэффициенте концентрирования с пределами обнаружения $5\cdot10^{-6}$ % мас. и $5\cdot10^{-7}$% мас., соответственно. Результаты расчетов по модели хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Представленный подход может оказаться полезным при моделировании концентрирования примесей химической отгонкой основы пробы в других объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р., Косяков В.И., Цыганкова А.Р. Физико-химическое моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы //Журн.аналит.химии.–2009–64,№2– С.130-139.

2. Шестаков В.,А., Шелпакова И.Р., Косяков В.И., Цыганкова А.Р. Физико-химическое моделирование поведения примесей в оксиде висмута при химической отгонке основы пробы //Журн.аналит.химии. – 2009 –64, №10 – С.1099-1102.

3. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р., Цыганкова А.Р. Моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы // Аналитика и контроль. – 2008 –12, № 3-4.– С.1-6.

4. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р. Влияние дисперсности фаз пробы на результаты анализа оксидов с концентрированием примесей отгонкой матрицы // Аналитика и контроль. – 2009 – 13, № 3. С.130-134.

5. Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Сапрыкин А.И. Химико-спектральный анализ высокочистого триоксида молибдена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.– 2010 –76, №9 – С.3-6.

6. Титов В.А., Косяков В.И., Кузнецов Ф.А. Об организации информационного обеспечения работ по термодинамическому моделированию процессов технологии твердотельных устройств. // В сб.: Проблемы электронного материаловедения. – Новосибирск: Наука,1986. – С.8-16.

7. Титова Е.Ф., Титов В.А., Трунов А.А., Коковин Г.А., Чернявский Л.И., Кузнецов Ф.А. Банк данных по свойствам материалов электронной техники. Препринт 90-16. Новосибирск: Сиб.отд-ние АНСССР. Инт неорган, химии,1990.–44с.