

УДК 543.253

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРОГРАФИИ КАК МЕТОДА ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ШИХТЫ И МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА КАДМИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСВЯЗАННОГО ОКСИДА КАДМИЯ

© 2001 Г.А.Бабич*, А.Б.Бланк*, Е.П.Кисиль*

Методом полярографии переменного тока в однокапельном режиме исследовано влияние растворения матрицы на достоверность результатов определения несвязанного оксида кадмия при фазовом анализе шихты и монокристаллов вольфрамата кадмия. На основании полученных кривых растворения и статистической обработки результатов определения оксида кадмия предложен алгоритм определения несвязанного оксида кадмия.

Монокристаллы вольфрамата кадмия используются в качестве детекторов в компьютерной томографии и различного рода устройствах для регистрации высокоэнергетических ионизирующих излучений, а также приемников рентгеновского излучения. В связи с этим высокие требования предъявляются не только к сцинтилляционным параметрам, но и к оптической прозрачности и однородности по всему объему такого рода кристаллов. Однако при выращивании по методу Чохральского [1] часто наблюдается образование неоднородностей, существенно влияющих на упомянутые характеристики. Одной из причин этого может быть нарушение стехиометрии. В шихте, полученной методом твердофазного синтеза, возможно появление примесных фаз в виде несвязанных оксидов за счет летучести оксида кадмия или использования нестехиометрического оксида вольфрама (VI) с пониженной реакционной способностью [2]. В кристалле образование несвязанных оксидных компонентов, как правило, обусловлено перегревом и разложением расплава у стенок тигля. Как показали рентгенографические исследования [3], эти компоненты не входят в кристаллическую решетку вольфрамата кадмия, а присутствуют в виде мелкодисперсных частиц, когерентно не связанных с кристаллической матрицей. Эти частицы располагаются преимущественно в полостях пор, которые при этом окрашиваются в различные цвета от зеленого до оранжево-коричневого [4]. С помощью метода неразрушающего рентгенофлуоресцентного анализа возможно обнаружить потери оксида кадмия и перераспределение CdO и WO₃ вдоль оси роста монокристалла вольфрамата кадмия [5], происходящее в процессе его выращивания методом Чохральского. Что касается количественной оценки содержания примесных фаз, то применение ряда физических методов фазового анализа ограничено либо недостаточной их чувствительностью, либо присутствием мешающих компонентов, либо нестабильностью испытуемых свойств [6]. Химические методы фазового анализа, как известно [7], основаны на избирательном растворении и последующем определении искомого элемента в растворе. Точность этих методов зависит как от факторов, влияющих на селективность растворения определяемого компонента, так и от показателей точности последующего элементного анализа.

Ранее нами было показано [8], что при общих содержаниях основных компонентов CdO и WO₃ в указанных объектах, незначительно отличающихся от стехиометрических, массовые доли несвязанных оксидов изменяются в довольно широком диапазоне – от 0.01 до 0.8 %. При этом обнаруживается присутствие несвязанных оксидов обоих элементов. Последнее обстоятельство как будто противоречит представлениям о том, что в избытке может находиться оксид только одного из элементов. Однозначная трактовка полученных результатов затрудняется из-за заметной растворимости вольфрамата кадмия, составляющей при 25 °C 0.05 г в 100 мл воды, что значительно превышает растворимость соответствующих оксидов [9].

Цель настоящей работы состояла в выяснении влияния растворения матрицы на достоверность результатов определения несвязанного оксида кадмия с использованием полярографического метода анализа.

* Институт монокристаллов НАН Украины. Пр. Ленина, 60, 61001, Харьков, Украина

Экспериментальная часть

Объектами исследования были образцы шихты, полученной методом твердофазного синтеза при 1000 °C, и монокристаллы CdWO₄, измельченные в агатовой ступке и просеянные через сито (\varnothing отверстий 0.25 мм), а также WO₃. В качестве модельного образца использовали шихту CdWO₄ (Ш-1), в которой заданная (по процедуре приготовления) массовая доля надстехиометрического CdO, составляющая 1%, подтверждена данными рентгенофазового анализа.

Растворение оксида кадмия проводили при кипячении навески анализируемого материала в растворе муравьиной кислоты с последующим фильтрованием через фильтр «синяя лента» и полярографированием в муравьинокислом растворе.

Для регистрации вольтамперных кривых кадмия и вольфрама использовали полярограф ПУ-1 в комплекте с самопищущим прибором ЛКД-4 в переменнотоковом режиме с индикаторным медленнокапающим ртутным электродом (период капания 12-15 с) – режим "Однокапельный" [10]. В трехэлектродной ячейке электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1М4, вспомогательным – насыщенный каломельный.

В основе определения кадмия лежит непосредственное восстановление ионов кадмия ($Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd^{\circ}$) на каждой ртутной капле при естественном отрыве капель. При определении вольфрама продукты восстановления иона WO_4^{2-} , адсорбируясь на поверхности ртутной капли, катализируют окисление водорода. Несмотря на различный механизм электродных процессов, воспроизводимость аналитического сигнала, т.е. высот пиков, для обоих процессов в достаточно широком диапазоне концентраций (от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³) характеризуется значениями S_r от 0.008 до 0.05 (при $n=5$). При этом нижние границы определяемых содержаний, c_h (мас.%), составляют для кадмия $1 \cdot 10^{-4}$, а вольфрама – $2 \cdot 10^{-5}$.

Результаты и их обсуждение

Учитывая возможность сколько-нибудь заметного растворения матрицы, предварительно изучили влияние таких факторов, как концентрация муравьиной кислоты (C_{HCOOH} , объемн. %), время кипячения навески CdWO₄ в муравьиной кислоте (τ , мин), масса навески CdWO₄ (m_{CdWO_4} , г), или отношение объема муравьиной кислоты (V_{HCOOH} , мл) к массе навески ($V_{HCOOH} : m_{CdWO_4} = Z$) на результаты определения несвязанного оксида кадмия. Зависимости $C_{CdO} = f(C_{HCOOH})$, $C_{CdO} = f(\tau)$ и $C_{CdO} = f(Z)$ представлены на рис.1 (а, б, в) соответственно. Из рис.1а видно, что с увеличением концентрации муравьиной кислоты от 2.5 до 10 объемн.% количество извлеченного из кристалла (К-1) несвязанного оксида кадмия не увеличивается. Аналогичная картина наблюдается и при изменении времени кипячения навески от 15 до 120 мин (рис.1б). Из рис.1в видно, что, начиная с $Z \geq 100$ несвязанный оксид кадмия извлекается полностью. Из приведенных зависимостей не прослеживается заметное растворение матрицы.

На основании обобщения полученных данных оптимальными для извлечения несвязанного оксида кадмия являются следующие условия: навеска 0.5 г, концентрация муравьиной кислоты 5%, объем 50 мл, время кипячения 15 мин, фильтрование через двойной фильтр «синяя лента». Приведенные в табл.1 результаты статистической обработки данных, полученных в этих условиях для модельного образца (шихта CdWO₄ Ш-1) и шихты стехиометрического состава Ш-2, показывают вполне удовлетворительную сходимость. Однако наличие ощутимого количества кадмия в вытяжках из шихты CdWO₄ стехиометрического состава, возможно, обусловлено растворением матрицы, что соответственно может стать причиной систематической погрешности при фазовом анализе шихты и монокристаллов CdWO₄.

Таблица 1. Результаты определения несвязанного CdO

Образец	Введенный избыток CdO, %	Число опытов, n	S_r	Найдено несвязан. CdO, %
Шихта CdWO ₄ Ш-1	1.0	15	0.03	1.10 ± 0.02
Шихта CdWO ₄ Ш-2	–	10	0.15	0.11 ± 0.01

Согласно принципу инвариантности стехиометрии растворения [11], при растворении CdWO_4 , не осложненном побочными процессами, в муравьинокислом растворе должны присутствовать стехиометрические количества кадмия и вольфрама. Следовательно, по результатам определения вольфрама в нем можно следить за процессом растворения матрицы. В связи с тем, что в шихте и монокристаллах CdWO_4 возможно присутствие несвязанного оксида не только кадмия, но и вольфрама [8], отдельно изучали кинетику растворения самого оксида вольфрама (VI). Было установлено, что в выбранных условиях в растворе муравьиной кислоты растворяется всего лишь $3 \cdot 10^{-4}\%$ от навески оксида вольфрама (VI) при времени кипячения от 5 до 120 мин. Результаты определения вольфрама, полученные при изучении кинетики растворения навесок шихты CdWO_4 , содержащей 0.2 % надстехиометрического CdO (III-3), и рассчитанные на их основе содержания CdO (расч.) сопоставлены с данными непосредственного определения CdO (эксп.) в тех же вытяжках (табл.2). Как видно из табл.2, за счет растворения матрицы результаты определения несвязанного CdO завышены на 8% отн.

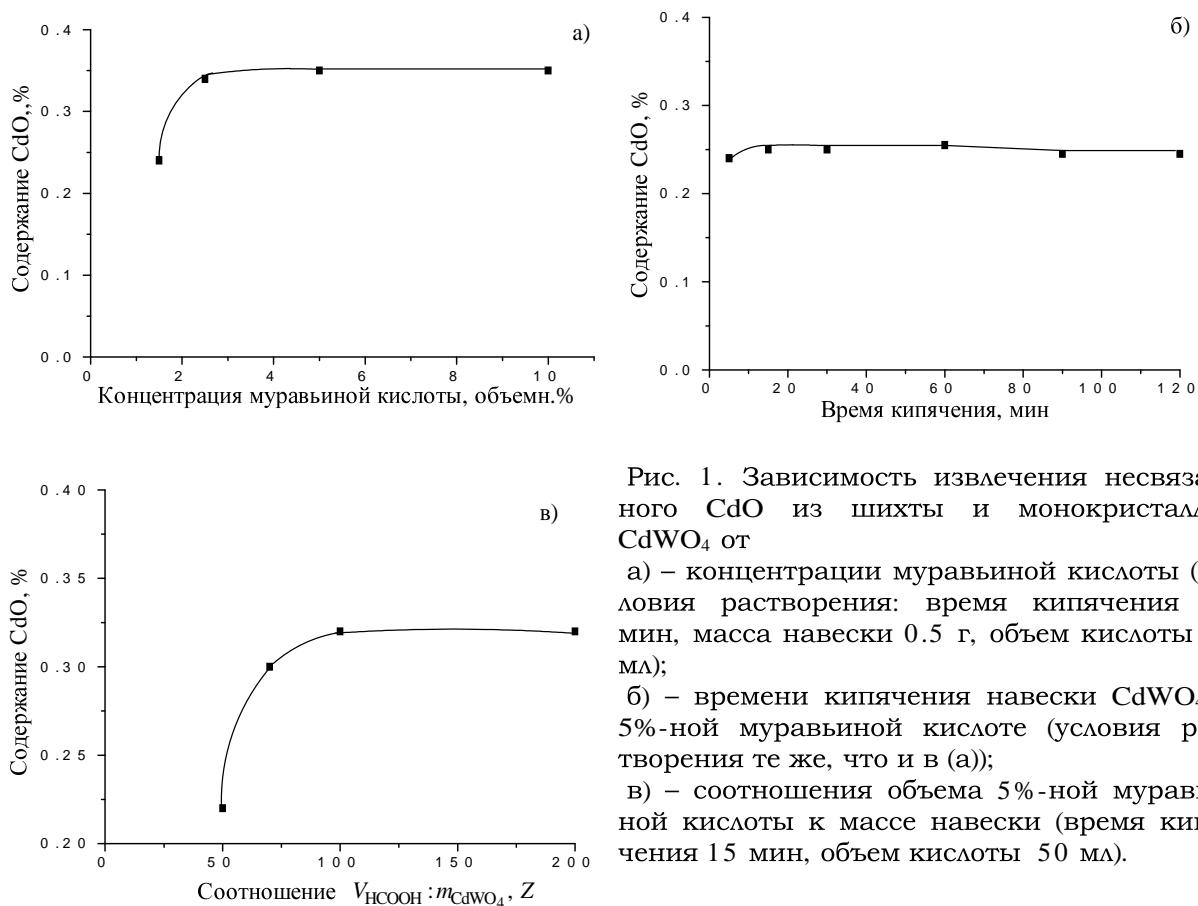


Рис. 1. Зависимость извлечения несвязанного CdO из шихты и монокристаллов CdWO_4 от
 а) – концентрации муравьиной кислоты (условия растворения: время кипячения 15 мин, масса навески 0.5 г, объем кислоты 50 мл);
 б) – времени кипячения навески CdWO_4 в 5%-ной муравьиной кислоте (условия растворения те же, что и в (а));
 в) – соотношения объема 5%-ной муравьиной кислоты к массе навески (время кипячения 15 мин, объем кислоты 50 мл).

Таблица 2. Вклад растворения CdWO_4 в результаты определения несвязанного CdO при различном времени кипячения шихты III-3

Компонент	Найдено компонента (Х, %) при кипячении в течение:			
	5 мин	15 мин	30 мин	60 мин
W	0.021	0.033	0.032	0.033
WO_3^*	0.0264	0.0416	0.0403	0.0416
$\text{CdO}^*(\text{расч.})$	0.0146	0.0230	0.0223	0.0230
$\text{CdO}(\text{эксп.})$	0.240	0.258	0.274	0.287
$\text{CdO}(\text{расч})/\text{CdO}(\text{эксп.}), \%$	6.08	8.92	8.13	8.01

* – содержания WO_3 и CdO (расч) рассчитаны, исходя из стехиометрических соотношений $\text{WO}_3 / \text{W} = 1.261$ и $\text{CdO} / \text{WO}_3 = 0.5537$ соответственно.

В случае растворения двух компонентов, представленных одним и тем же элементом, но растворяющихся с различной скоростью, рекомендуют [7] применять последовательную обработку одной и той же навески материала свежими порциями растворителя. Результаты определения CdO в вытяжках после такой обработки навесок модельной шихты CdWO₄ (Ш-1) свежими порциями раствора муравьиной кислоты показали (табл. 3), что уже при первой обработке несвязанный CdO извлекается практически полностью. На

рис.2 представлены кривые вымывания для модельной шихты (Ш-1) и шихты, не содержащей надстехиометрического CdO (Ш-4), а также кристалла (К-2). Характер изменения концентрации оксида кадмия при последовательных обработках во всех случаях одинаков. Эти кривые отражают общий процесс растворения несвязанного CdO и основного компонента – CdWO₄. Из табл. 3 и рис. 2 видно, что количества кадмия, переходящие в раствор, начиная с третьей обработки остатка, становятся почти постоянными. В связи с этим можно считать, что растворение несвязанного

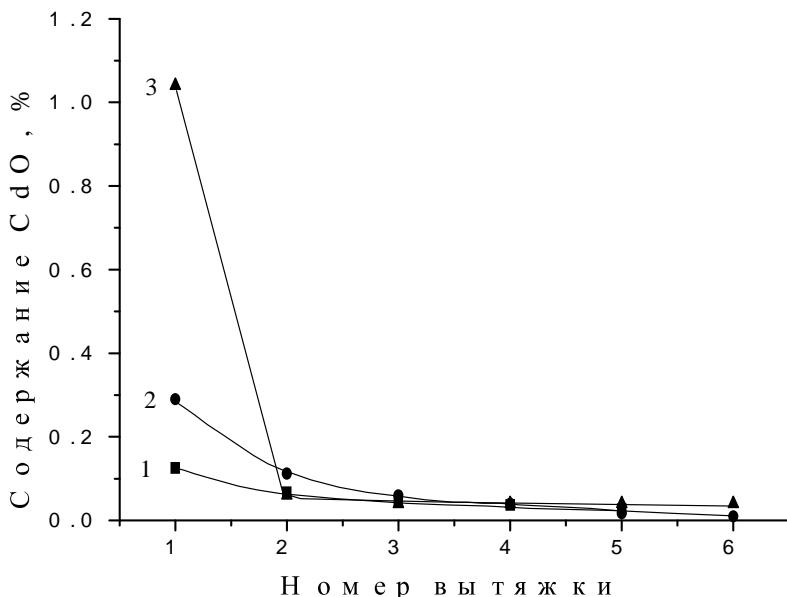


Рис.2. Кривые вымывания несвязанного CdO при последовательных обработках навесок шихты и кристалла CdWO₄ свежими порциями раствора муравьиной кислоты: 1 – шихта Ш-4; 2 – кристалл К-2; 3 – шихта Ш-1.

CdO закончилось, а сравнительно небольшие и одинаковые количества кадмия поступают в раствор за счет растворения CdWO₄. Это дает основание использовать графический прием, описанный в [7], благодаря которому можно получить раздельные кривые растворения примесной фазы и основного компонента. В наших системах суммарное растворение обоих компонентов для разных образцов представлено на рис. 3 кривыми 1-3. Прямолинейные участки этих кривых, вероятнее всего, соответствуют растворению CdWO₄ и, если их продлить до пересечения с ординатой, а затем перенести в начало координат, то полученные прямые 1'-3' должны характеризовать растворение основного компонента. Кривые 1"-3" полученные вычитанием значений ординат точек (соответствующих вытяжкам 1-5) на прямых 1'-3' из аналогичных на кривых 1-3, отражают растворение несвязанного CdO. Участки этих кривых, параллельные оси абсцисс, указывают на прекращение растворения несвязанного CdO (вытяжки 3-5). Статистически это подтверждено следующим образом. Проведена обработка большого массива данных (результаты определения CdO в 3, 4 и 5 вытяжках), сгруппированных в три выборки на основе следующих факторов изменчивости: (1) – растворы муравьиной кислоты с концентрациями (объемн.%) 1.5; 2.5; 5.0 и 10.0; (2) – отношения объема растворителя и навески материала: 50, 100, 200; (3) – серия кристаллов CdWO₄, выращенных из шихты Ш-3 в средах воздушной, кислородной и аргоне, а также из той же шихты, но с дополнительным введением избытка CdO (%): 0.325; 0.575 и 0.80. Проверка однородности дисперсий S_j^2 указанных выборок с объемами n_j по критерию Бартлетта [12] показала, что между ними не существует значимого различия, т.е. средние значения \bar{X}_j каждой выборки принадлежат к одной генеральной совокупности (табл. 4). При сравнении средних значений внутри каждой выборки по F-критерию их различие оказалось значимым. Попарное же сравнение

значений результатов определения CdO в 4 и 5 вытяжках каждой выборки с помощью t -критерия Стьюдента свидетельствует о том, что они различаются незначимо независимо от варьирования условий селективного растворения несвязанного CdO (выборка 1, 2) и природы образца (выборка 3).

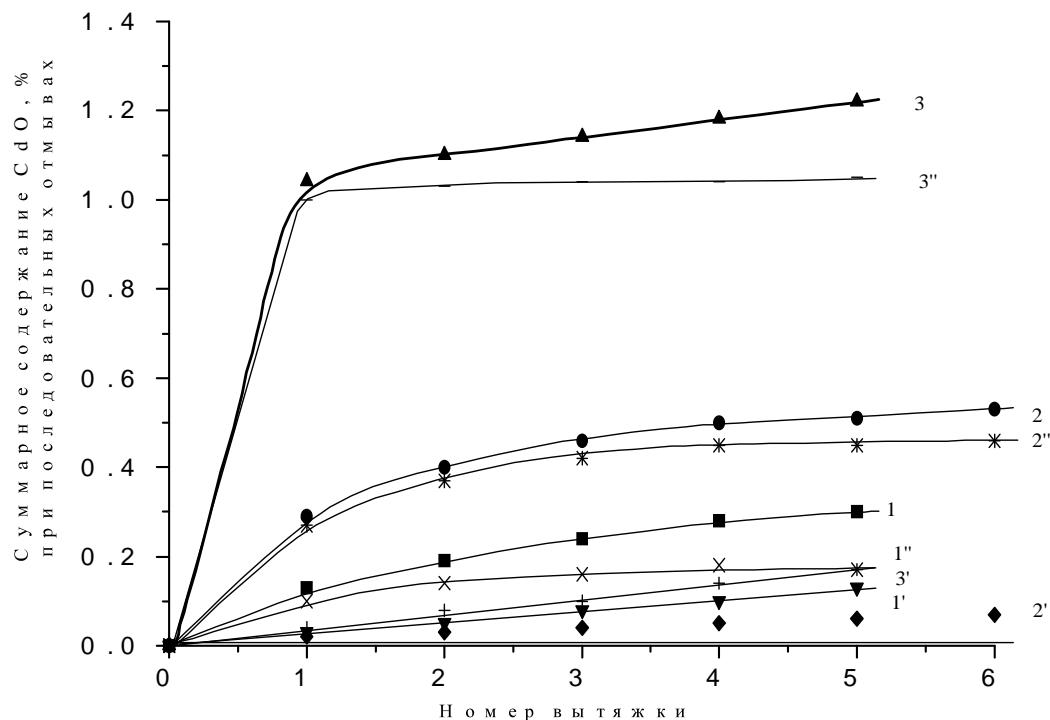


Рис.3. Кривые растворения CdWO₄ и несвязанного CdO: 1, 2, 3 соответствуют суммарному растворению CdO и CdWO₄ (обозначения кривых те же, что и на рис.2); 1', 2', 3' - растворению CdWO₄; 1'', 2'', 3'' - растворению CdO.

Таблица 3. Результаты определения CdO в шихте Ш-1 при последовательных обработках

№ опыта	Введено изб. CdO, %	Время кипчения, мин	Найдено CdO, % при обработках:				
			1	2	3	4	5
1	1.0	15	1.04	0.06	0.04	0.04	0.04
2	1.0	25	1.07	0.09	0.06	0.07	0.04

Таблица 4. Статистическая обработка результатов определения CdO

№ вы-бор-ки	№ от-мы-ва	$\bar{x}_j, \%$	n_j	S_j	$\chi^2_{расч}$	$\chi^2_{рабл} (P = 0.95; f = 2)$	$F_{расч}$	$F_{рабл}$	$t_{расч}$	$t_{рабл} (P = 0.95, f = n_2 + n_3 - 2)$
1	3	0.061	7	0.0212	1.827	5.990	6.59	3.59		
	4	0.036	7	0.0127					0.56	2.20
	5	0.032	6	0.0133						
2	3	0.053	4	0.0096	1.173	5.990	11.74	4.10		
	4	0.037	4	0.0096					2.28	2.36
	5	0.026	5	0.0055						
3	3	0.085	11	0.0202	4.460	5.990	16.99	3.49		
	4	0.053	7	0.0111					1.83	2.23
	5	0.042	5	0.0084						

На основании результатов статистической обработки можно заключить, что вытяжки 4 и 5 соответствуют растворению матрицы, а вытяжка 3 еще может включать остаточные количества несвязанного CdO. Это обстоятельство учтено при составлении алгоритма определения несвязанного CdO при проведении фазового анализа шихты и монокристаллов CdWO₄.

Методика анализа. Навеску образца массой 0.5 г в конической колбе вместимостью 100-150 мл заливают 50 мл нагретого до 80-90 °C 5%-ного раствора муравьиной кислоты, кипятят в течение 15 мин, охлаждают и фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл. Промывают фильтр и разбавляют до метки тем же раствором муравьиной кислоты (вытяжка 1). Фильтр возвращают в ту же коническую колбу, приливают 50 мл горячего раствора муравьиной кислоты, кипятят 15 мин и далее поступают, как описано выше при получении вытяжки 1 (вытяжка 2). Таким же образом получают вытяжку 3.

Вольтамперные кривые восстановления кадмия в муравьинокислом растворе регистрируют в интервале потенциалов от -0.39 до -0.80 В при скорости развертки напряжения 75 мВ/ с. Вольтамперные кривые окисления водорода, катализируемого продуктами восстановления вольфрама (VI) в хлорнокислом растворе (0.5 М HClO₄), регистрируют в интервале потенциалов от -1.2 В до -0.7 В при скорости развертки напряжения 70 мВ/ с. Определение проводят по методу добавок.

Массовую долю оксида кадмия (оксида вольфрама) (X_i , %) рассчитывают по формуле:

$$X_i = \frac{(h_x - h_{x\text{ол}}) \cdot C_{\text{гр}} \cdot V_{\text{гр}}}{m \cdot (h - h_x - h_{x\text{ол}})} \cdot \frac{100}{V} \cdot 1.1423(1.2611) \cdot 10^{-4}, \quad (1)$$

где h_x, h – высота пика кадмия (водорода) в полярографируемом растворе соответственно до и после введения добавки кадмия (вольфрама), мм; $h_{x\text{ол}}$ – высота фонового пика в растворе хлорной кислоты, мм; $C_{\text{гр}}$ – массовая концентрация градуировочного раствора кадмия (вольфрама), введенного в качестве добавки, мкг/ мл; $V_{\text{гр}}$ – объем градуировочного раствора кадмия (вольфрама), введенного в качестве добавки, мл; V – объем аликвоты анализируемого раствора (муравьинокислой вытяжки), мл; m – масса навески анализируемого материала, г; 1.1423 (1.2611) – стехиометрические коэффициенты пересчета с элемента на оксид кадмия (вольфрама) соответственно. Далее массовую долю несвязанного оксида кадмия (Y , %) рассчитывают по формуле:

$$Y = \sum_{i=1}^{i=3} X_{\text{CdO},i} - (\sum_{i=1}^{i=3} X_{\text{WO}_3,i}) \cdot 0.5537, \quad (2)$$

где $\sum X_i$ – суммарное содержание оксида кадмия (вольфрама) в трех вытяжках при последовательных обработках навески материала соответственно новыми порциями раствора муравьиной кислоты, %; 0.5537 – стехиометрический коэффициент пересчета с X_{WO_3} на X_{CdO} , исходя из соотношения этих оксидов в вольфрамате кадмия.

Результат анализа рассчитывают как среднее арифметическое из двух серий независимых измерений.

Литература

1. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. С.189-211.
2. Нагорная Л.Л., Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Овечкин А.Е., Вострецов Ю.Я., Коток Л.А., Квичко Л.А., Рамакаева Р.Н. Тез. докл. VI Всес. Совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». Л.: Наука. 1988. С.391.
3. Матейченко Н.В., Овечкин А.Е., Розенберг Г.Х., Ткаченко В.Ф., Малявко В.П., Птицын Г.В., Нагорная Л.Л. Материалы для оптических устройств и сцинтилляторов. Сб. науч. тр. 18. Харьков, 1986. С.45-49.
4. Нагорная Л.Л., Овечкин А.Е., Вострецов Ю.Я., Бурчес С.Ф., Бондарь В.Г., Тупицына И.А., Зеленская О.В. Проблемы получения и исследования монокристаллов. Сб. науч. тр. 21. Харьков, 1988. С.54-59.
5. Миренская И.И., Шевцов Н.И., Бланк А.Б., Нагорная Л.Л., Спольник З.В., Гайдук О.В. Журн. аналит. химии. 1994. Т.49. №5. С.522-524.

6. Остроумов Г.В., Масалович Н.С., Сидоренко Г.А. Сидорова Л.П. Журн. аналит. химии. 1986. Т.41. №12. С.2175-2180.
7. Доливо-Добровольский В.В., Клименко Ю.В. Рациональный анализ руд. М.: Металлургиздат, 1947. С.79-94.
8. Гайдук О.В., Филиппович Л.И., Бабич Г.А., Кравцова К.Ф., Хухрянский А.К. Оптические и сцинтилляционные материалы. Сб. науч. тр. 22. Харьков, 1988. С.96-103.
9. Справочник химика. / Под ред. Никольского Б.П., Долгова Б.Н., Залькинда Ю.С., Морачевского Ю.В., Гюзина М.Е., Птицына Б.В., Смирнова Н.И. М.-Л.: Госхимиздат, 1951. Т.II. С.46, 74.
10. Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Салихджанова Р.М.-Ф. Современные методы аналитического контроля на промышленных предприятиях. М.: ЦРДЗ, 1991. С.119-121.
11. Малахов В.В. Журн. аналит. химии. 1989. Т.44. №7. С.1179-1190.
12. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. С.138, 141.

Поступила в редакцию 27 сентября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). G.A.Babich, A.B.Blank, E.P.Kisil. Using the polarography as a phase analysis method of cadmium tungstate charge and monocrystals. Determination of unbound cadmium oxide.

By the alternating polarography method in one-drop regime the influence of the matrix dissolution on the authenticity of the unbound cadmium oxide determination is investigated for the phase analysis of cadmium tungstate charge and monocrystals. On the base of the obtained dissolution curves and the statistical data processing the algoritm of unbound cadmium oxide determination is proposed.