

0-773263

На правах рукописи

Карачевцев Фёдор Николаевич

**СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ И
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ V_2O_5 - B_2O_3 - MoO_3
И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ**

Специальность: 02.00.01 - Неорганическая химия

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Москва – 2008 г.

Работа выполнена на кафедре Неорганической химии и кафедре Стандартизации и сертификации Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова.

Научные руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Сорокина Ольга Васильевна

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор
Кутвицкий Валентин Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Букин Вячеслав Иванович (МИТХТ им. М.В.Ломоносова)

доктор химических наук, профессор
Басаргин Николай Николаевич (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН)

Ведущая организация:

Кафедра Общей химии
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Защита состоится «24» декабря 2008 г. в 14-00 часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.120.05 при Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, Москва, пр. Вернадского, д. 86. ауд. М-119

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В.Ломоносова (119571, Москва, пр. Вернадского, д. 86.) С авторефератом можно ознакомиться на сайте www.mitht.ru

Автореферат разослан «19» ноября 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 212.120.05,
кандидат химических наук

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000439044

Ефимова Ю.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Гетероструктуры различного типа находят большое применение во многих областях современной техники. Наиболее широко гетероструктуры используются в качестве элементов солнечных батарей, диодов, полевых транзисторов и т.п. Значительный интерес представляют гетероструктуры на основе различных оксидных соединений, в частности оксидов олова, цинка и титана, на основе которых созданы чувствительные элементы сенсорных устройств для анализа состава газовых сред. Перспективным классом оксидных соединений для изготовления гетероструктур являются кристаллические соединения на основе оксидов висмута, обладающие комплексом особых физических свойств. В частности, на основе монокристаллов со структурой германосилленита ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) разработан сенсор для определения сероводорода. Избирательность рещеторного слоя обеспечивается за счёт использования при его модифицировании молибденфосфорной кислоты (МФК) и гептамолибдата аммония (АНМ) с целью получения в объеме слоя компонентов, селективных по отношению к сероводороду. Известно также, что гетероструктуры, полученные на основе висмутатно-боратного стекла, близкого по составу к германозвлиниту ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), успешно использованы в качестве сенсора на сероводород. Вместе с тем, можно ожидать, что образование компонентов, селективных по отношению к сероводороду, например, молибденфосфорной кислоты, может быть реализовано путем введения в состав стекла MoO_3 , что упростит технологию получения сенсорного элемента. Такая возможность никак не анализировалась в процессе синтеза существующих сенсорных структур.

Стекла, образующиеся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, могут быть использованы не только в качестве элементов гетероструктур, но и непосредственно в качестве стандартных образцов для инструментальных методов анализа. Висмутатно-боратные стекла, содержащие Ge, Si, Al, ранее были использованы в качестве образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном (РФА) определении состава сложных оксидов. Введение в состав стекол редкоземельных элементов (РЗЭ) позволило проводить их определение не только с помощью РФА, но и люминесцентным методом. Однако, в этом случае люминесцентный метод может быть использован лишь для определения узкого круга элементов, что не дает возможность определять РЗЭ и переходные элементы при их совместном присутствии в сложных оксидных системах. Существующая технология получения висмутатно-боратных стекол не позволяет получать стекла, обладающие высоким уровнем однородности и механической прочности, для использования их в качестве гетерогенных структур многокомпонентных образцов сравнения для анализа сложных оксидных систем.

Целью данной работы является получение однородных механически прочных многокомпонентных стекол на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ и использование их для получения гетероструктур, чувствительных к компонентам окружающей среды, и стекловидных образцов сравнения для инструментальных методов анализа.

Достижение поставленной цели требует решения ряда **задач**, важнейшими из которых

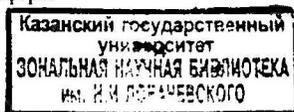
являются:

1. синтез однородных, механически прочных висмутатно-боратных стекол, содержащих MoO_3 , а также РЗЭ и другие переходные элементы в широком диапазоне концентраций;
2. разработка и применение люминесцентного способа определения РЗЭ и переходных элементов в сложных оксидных системах с использованием многокомпонентных образцов сравнения, оценка метрологических возможностей предложенного способа;
3. исследование процессов взаимодействия стекол на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ с ортофосфорной кислотой и формирования поверхностного матричного слоя с целью его последующего использования в качестве элементов гетероструктур;
4. исследование процесса модифицирования поверхностных слоев с целью синтеза гетероструктур – чувствительных элементов сенсоров на сероводород и пары воды;
5. разработка методик определения сероводорода и паров воды в атмосфере с использованием сенсорных устройств на основе стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$.

Объектом исследования является: стеклообразующая система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, а также многокомпонентные стекла и гетерогенные структуры, получаемые на ее основе.

Научная новизна работы

1. Установлено, что процесс высокотемпературного взаимодействия Sm_2O_3 с Bi_2O_3 и MoO_3 с Bi_2O_3 лимитируется взаимной диффузией атомов металла вглубь зёрен оксидных фаз. Определены эффективные коэффициенты диффузии (D) и энергии активации процессов (E_A). Для процесса синтеза $\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$ при 973-1043 К $D = 1,0 - 7,4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_A = 140 \text{ кДж/моль}$; для $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ при 923-1043 К $D = 1,3 - 5,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_A = 170 \text{ кДж/моль}$.
2. Установлено, что коэффициенты тушения в уравнении Штерна-Фольмера, характеризующие тушение люминесценции РЗЭ переходными элементами, не меняются при изменении числа активаторов и тушителей, что позволило разработать метод люминесцентного определения РЗЭ и переходных элементов в оксидных смесях при их совместном присутствии.
3. Впервые установлено, что взаимодействие стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ с ортофосфорной кислотой в начальный период времени определяется скоростью химической реакцией ($E_A = 100\text{-}120 \text{ кДж/моль}$), роль которой быстро уменьшается при увеличении времени взаимодействия. Образование осадка фосфатов на поверхности приводит к тому, что все большую роль в гетерогенном взаимодействии начинают играть диффузионные процессы ($E_A = 10\text{-}20 \text{ кДж/моль}$).
4. Показано, что присутствие MoO_3 в висмутатно-боратном стекле приводит к образованию в составе матричного слоя МФК, взаимодействие которой с гептамолибдатом аммония позволяет получить рецепторный слой, чувствительный к содержанию сероводорода в атмосфере.
5. Показано, что гетерогенная структура, полученная модифицированием матричного слоя на стеклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ раствором пероксогептамолибдата аммония, селективна по отношению к парам воды в атмосфере.



Практическая значимость работы

Разработан способ синтеза стекол системы $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, позволяющий получать однородные, механически прочные стекла, содержащие РЗЭ и переходные элементы в широком диапазоне концентраций.

Разработан способ статистической оптимизации процесса синтеза висмутатно-боратных стекол, основанный на использовании в качестве отклика характеристики однородности, которую определяли по результатам локального люминесцентного анализа.

Разработан датчик для определения влажности газовых смесей. Подана заявка на получение патента «Датчик влажности и способ его изготовления».

Результаты исследований использованы в учебных практикумах по курсам: «Квалиметрия и управление качеством», «Контроль качества и подтверждение соответствия химической продукции» и «Методы контроля в химической и фармацевтической промышленности» на кафедре Стандартизации и сертификации МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Положения, выносимые на защиту:

1. синтез однородных, механически прочных стекол системы $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, содержащих РЗЭ и переходные элементы в широком диапазоне концентраций;
2. способ люминесцентного анализа для исследования однородности и определения РЗЭ и переходных элементов в сложных оксидных системах с использованием многокомпонентных стекловидных образцов сравнения и стандартных образцов;
3. результаты анализа процессов гетерогенного взаимодействия стекол системы $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ с ортофосфорной кислотой и образования поверхностного слоя;
4. исследование процесса модифицирования поверхностных слоев с целью синтеза гетероструктур – чувствительных элементов сенсоров на сероводород и пары воды;
5. методики определения сероводорода и паров воды в атмосфере с использованием созданных на базе стекол системы $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ сенсорных устройств, метрологическая оценка методик.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 9 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конгрессах и конференциях. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментальных исследований, в обсуждении и обработке результатов, написании и подготовке работ к печати.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Международном Конгрессе по Аналитическим Наукам ICAS-2006 (г. Москва, 2006), на V Всероссийской Конференции по рентгеноспектральному анализу (г. Иркутск, 2006), на XI Международной научно-технической конференции «Научоёмкие технологии 2006» (г. Самара, 2006), на Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (г. Москва, 2007), на Международной конференции EUROanalysis XIV 2007 (г. Антверпен, 2007), на XII Международной научно-технической конференции «Научоёмкие технологии 2008» (г. Волгоград, 2008).

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 178 страницах машинописного текста. содержит 89 рисунков, 64 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, изложения и обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (212 наименований).

Благодарности. Автор благодарит за консультации и содействие в выполнении работы: сотрудников кафедр НХ, СиС МИТХТ им. М.В.Ломоносова, а также д.х.н. Г.М. Кузьмичеву, к.х.н. Л.Д. Исхакову, к.х.н. Э.Х. Лермонтову, проф. Маруфу М.Р.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы. Литературный обзор содержит анализ имеющихся в литературе сведений о получении и свойствах полупроводниковых гетероструктур, об оксидных соединениях висмута (III), о стекловидных стандартных образцах, а также об их применении в аналитических целях; описание типов полупроводниковых сенсоров и принципов их работы.

Экспериментальная часть.

В качестве материалов для получения стекловидных образцов использовали: Bi_2O_3 , ТУ 6-09-3558-78; V_2O_5 , ТУ 6-09-3558-76, ReO_2 , GeO_2 , ТУ6-09-1418-76, Sm_2O_3 , ТУ 48-4-523-90; Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , ТУ 48-4-524-90; H_3PO_4 ТУ 2612-014-00203677-97; H_2O_2 , ТУ 2611-003-57856778-2004 квалификации «осч»; WO_3 , ТУ 6-09-17-250-88; MoO_3 , ТУ 6-09-4471-77; H_2SO_4 , ГОСТ 4204-77 квалификации «ч», $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 3765-78 квалификации «чда».

Люминесцентные определения проводили с использованием установки для люминесцентного анализа, основными узлами которой являются: источник возбуждения ($\lambda=330$ нм), монохроматор, ФЭУ, ПК. ИК-спектры записали с помощью ИК-спектрометра Bruker «EQUINOX 55» в диапазоне $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$. Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-13 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении, а также на дифрактометрах ДРОН-2, ДРОН-3А ($\text{CuK}\alpha$ - излучение, графитовый плоский монохроматор) и HZG-4 ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр) в интервале углов 2θ 2-50°. Рентгеноструктурный анализ проводили на трехкружном автоматическом монокристалльном рентгеновском дифрактометре с координатным детектором Smart Apex II фирмы «Брукер-AXS» ($\lambda\text{MoK}\alpha=0,71073$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ сканирование). Фотографии микроструктур получены на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910LV фирмы JEOL. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия Philips PW2400 фирмы Philips Analytical B.V. (Нидерланды). Определение продуктов травления в ортофосфорной кислоте проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-З.ЭТА». Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 с использованием алмазной пирамидки Виккерса. Электрическую проводимость измеряли на иммитансометре Е7-8, ПЮ "Калибр"(Белоруссия). Для взвешивания использовали аналитические весы GR-200 фирмы AND. Плавку проводили в муфельной печи ШОЛ-1,6,2,5,1 фирмы «Термикс», отжиг - SNOI. 6,7/1300 – АО «Умега», Литва.

Метрологическая обработка результатов измерений проводили в соответствии с РМГ 61-2003 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа».

Результаты и их обсуждение

Синтез многокомпонентных висмутатно-боратных стекол. Висмутатно-боратные стекла достаточно глубоко исследованы как материал для получения стандартных образцов состава. Основой таких стекол является система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, в состав которой с целью расширения возможностей рентгенофлуоресцентного метода вводили некоторое количество третьего компонента (Al_2O_3 , SiO_2 , GeO_2). Полученные на основе таких систем стандартные образцы состава были использованы для определения элементов, входящих в состав лангасита и титаната диспрозия. Вместе с тем, такая стеклообразующая система не позволяет использовать образцы сравнения на её основе для многоэлементного определения, например, люминесцентным методом анализа. Больших результатов в этом отношении можно добиться при использовании в качестве одного из компонентов системы MoO_3 .

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ мало изучена, однако на основании анализа бинарных диаграмм состояния сделан вывод о возможном образовании стекол при 70% содержании Bi_2O_3 и переменном содержании оксидов B_2O_3 и MoO_3 . Для установления области существования стекол в указанной системе был проведен комплексный анализ процесса затвердевания сплавов, содержащих 70% масс. Bi_2O_3 , 0,005 - 10% масс. MoO_3 и 29,995 - 20% масс. B_2O_3 . Визуально-политермический анализ показал, что температура плавления смеси по мере увеличения содержания MoO_3 меняется незначительно. При закалке расплавов в «холодный» тигель наблюдали образование стекол до 7% содержания MoO_3 . Аморфное состояние твердой фазы доказывали визуально по характеру излома образца и методом РФА, по отсутствию линий характеристического излучения на дифрактограммах. Появление кристаллической фазы наблюдали визуально и методом РФА при содержании MoO_3 более 8% масс. На основании проведенных исследований определена область стеклования в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, сплавы которой использовались в дальнейшем для создания полифункциональных образцов сравнения и синтеза гетероструктур.

Существующая технология получения стекол с использованием только Bi_2O_3 и B_2O_3 не совершенна, её недостатки в том, что легирующие компоненты, переходные и редкоземельные элементы, вводят в виде индивидуального оксида или конкретного соединения, подлежащего анализу, что приводит к неоднородному распределению компонентов по объему стекла и ограничивает круг определяемых элементов. Не установлены оптимальные режимы плавки и послезакалочного отжига, всё это не дает возможность получать стекла, обладающие необходимым уровнем однородности и механической прочности. Предложено все легирующие компоненты вводить в состав стекла в виде их оксидных соединений с висмутом. С этой целью проведено исследование кинетики твердофазного взаимодействия Bi_2O_3 с MoO_3 для дальнейшего

использования в стеклообразующей системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$, и с оксидом редкоземельного элемента, на примере Sm_2O_3 , для получения образцов сравнения.

На основании диаграмм состояния систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ в качестве синтезируемых соединений выбраны молибдат висмута $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ (Bi_2MoO_6) и твердый раствор состава $\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$ (δ -фаза). Взвешенные в стехиометрических соотношениях Bi_2O_3 , MoO_3 и Sm_2O_3 тщательно перетирали в агатовой ступке, помещали в корундовые тигли и отжигали (Bi_2O_3 и MoO_3 при температуре 773, 848, 923 и 1043 К, а Bi_2O_3 и Sm_2O_3 - 973, 1013 и 1043 К в течение времени от 10 минут до 24 часов). Выбор данных температур охватывает область, в которой по литературным данным полностью протекает реакция образования целевых соединений.

В процессе отжига из смеси отбирали пробы и анализировали их состав методом РФА. В процессе взаимодействия Bi_2O_3 и MoO_3 при температурах 773 и 848 К отмечено образование целого ряда фаз: $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ (Bi_2MoO_6), $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MoO}_3$ ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ ($\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$). По интегральному соотношению пиков соответствующих фаз были определены их содержания в составе проб.

Несмотря на то, что соотношение исходных оксидов задано для фазы $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ (Bi_2MoO_6), в начальный период взаимодействия при температурах 773 и 848 К в большей степени образуются $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MoO}_3$ ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) и $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ ($\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$), что говорит о взаимной диффузии ионов металла вглубь зерен оксидов.

При температуре 1043 К в течение одного часа происходит образование $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ на 95 %. На рисунках 1 и 2 представлены данные по содержанию $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ и $\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$, соответственно, после спекания при исследованных температурах в интервале времен от 10 мин до 24 часов. Определено время, достаточное для образования 95% соединения при различных температурах ($T_{0,95}$) (табл. 1).

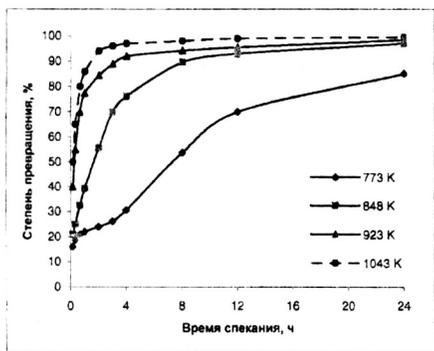


Рис. 1. Зависимость степени образования $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ от времени спекания

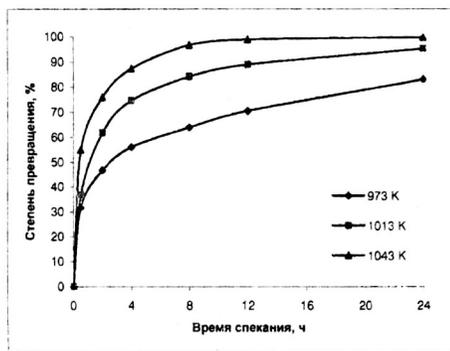


Рис. 2. Зависимость степени образования $\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$ от времени спекания

Кинетические параметры процесса твердофазного взаимодействия оценивали, используя

экспериментальные данные и соотношения: $D = \frac{x^2}{2\tau}$, связывающее коэффициент диффузии - D ,

время синтеза τ и толщину слоя продукта реакции x , которую рассчитывали, в свою очередь, исходя из степени превращения α , по уравнению: $R - x = (1 - \alpha)^{1/3}$, где R - средний размер спекасмых частиц. Степень превращения принимали равной долям $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ или $\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$ в смеси при различных температурах после 24 часов спекания или равной 0,95 при временах $T_{0,95}$ (табл.1), средний размер зерна во всех экспериментах составлял 30 мкм. На основании рассчитанных эффективных коэффициентов диффузии определили эффективные энергии активации (табл. 1).

Таким образом, процесс твердофазного синтеза $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ и $\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$ протекает под диффузионным контролем, лимитирующей стадией которого является взаимная диффузия ионов металлов через слой образовавшегося продукта в зерна оксидов. Значения эффективной энергии активации подтверждают диффузионную модель процесса твердофазного взаимодействия в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. Кинетические характеристики твердофазного синтеза

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$			
Температура, К	$T_{0,95}$, ч	D , $\text{м}^2/\text{с}$	Ед. кДж/моль
773	-	$8,1 \cdot 10^{-16}$	140
848	24	$4,9 \cdot 10^{-15}$	
923	12	$1,3 \cdot 10^{-14}$	
1043	2	$5,0 \cdot 10^{-14}$	
$\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$			
973	-	$1,0 \cdot 10^{-15}$	170
1013	24	$5,2 \cdot 10^{-15}$	
1043	8	$7,4 \cdot 10^{-15}$	
6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$			
1023		$0,5 \cdot 10^{-16}$	160
1073		$1,3 \cdot 10^{-16}$	
1123		$3,1 \cdot 10^{-16}$	
6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$			
1003		$8,9 \cdot 10^{-14}$	105
1008		$10,6 \cdot 10^{-14}$	
1113		$12,3 \cdot 10^{-14}$	

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований процессов твердофазного синтеза 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ (табл. 1).

Люминесцентный способ определения однородности. Висмутатно-боратные образцы сравнения получали путем плавления смеси оксидов Bi_2O_3 , B_2O_3 и Sm_2O_3 при температуре 1273 К в течение 1 часа, закалки расплава в холодный тигель с последующей выдержкой в течение 9 часов при 673 К. Полученные образцы использовали при люминесцентном определении Sm_2O_3 .

Характеристику однородности образцов сравнения (ОС), представляющую среднеквадратическое отклонение погрешности, обусловленной неоднородностью ОС (S_H), оценивали способом, основанным на многократных люминесцентных определениях содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах (участках), отобранных случайным образом от всего

ОС, с последующей обработкой результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа. Расчет характеристики однородности ОС проводили по ГОСТ 8.531-2002. Проведенные расчеты показали, что стекловидные образцы могут рассматриваться как однородные по распределению редкоземельных элементов, при аттестованном значении ОС $\bar{X} = 0,50$ % масс. $S_H = 0,007$ % масс.

Альтернативным методом исследования однородности стекловидных образцов и методом установления механической прочности служил метод измерения микротвердости, в качестве эталона использовали кристалл соли NaCl. Исследование неоднородности по микротвердости проводили путем многократных измерений микротвердости на различных участках образца. Расчет характеристики однородности ОС проводили также, как для люминесцентного метода, при этом $\bar{X} = 487$ Н/мм² $S_H = 6$ Н/мм².

Оптимизация процесса синтеза многокомпонентных висмутатно-боратных стёкол.

В качестве параметров, определяющих характеристику однородности ОС, были выбраны температура и время выдержки, температура и время послезакалочного отжига, температура закалки. Для проведения оптимизации была выбрана система, содержащая: 70% Вi₂O₃, 29,3% В₂O₃, 0,5% Sm₂O₃, 0,2% МоО₃.

Оптимальные времена выдержки расплава и послезакалочного отжига были установлены с использованием метода планирования эксперимента и статистической оптимизации. Температуру плавки и отжига на основании литературных данных выбрали 1273 и 673 К, соответственно. Для установления влияния факторов на характеристику однородности был составлен и реализован полный факторный план эксперимента первого порядка, в котором время плавки $\tau_{пл}$, варьировали от 0,75 до 1,25 часа с шагом 0,25 часа, время отжига $\tau_{отж}$ от 4 до 14 часов с шагом 5 часов. Используя в качестве приближения квадратичный подход, для отдельных эффектов получили суммарное уравнение связи: $S_H = 0,0003 \tau_{отж}^2 - 0,0072 \tau_{отж} + 0,18 \tau_{пл}^2 - 0,429 \tau_{пл} + 0,3218$. Математический анализ этого уравнения с использованием сервиса «Поиск решения» пакета MsOf Excel 2003 показал, что при времени плавки 1,19 часа и времени отжига 12 часов значение характеристики однородности достигает минимального значения 0,023.

Таблица 2. Уравнения регрессии этапов статистической оптимизации

Начальные условия		Уравнение регрессии
$\tau_{пл}$	$\tau_{отж}$	
1	9	$y = 0,0476 - 0,0099X_A - 0,0174X_B$
1	14	$y = 0,0522 - 0,0086X_A + 0,0146X_B$
1,25	14	$y = 0,0436 + 0,006X_A + 0,0052X_B$

При реализации метода статистической оптимизации в качестве статистически значимых факторов выбраны: время плавки (X_A) и время послезакалочного отжига (X_B). Оптимизацию проводили в три этапа, при

этом получили регрессионные уравнения (табл. 2).

Кoeffициенты факторов X_A и X_B поменяли знаки на противоположные при переходе от 9 до

14 часов и от 1 до 1,25 часа, соответственно, что указывает на превышение оптимума для этих факторов. Таким образом, по трем этапам оптимизации удалось вполне удовлетворительно локализовать оптимум. В качестве наилучших условий синтеза стекол выбраны: время плавки 1,17 час (70 мин), время отжига 12 часов. Оптимизированная схема синтеза висмутатно-боратных образцов сравнения приведена на рис. 3.

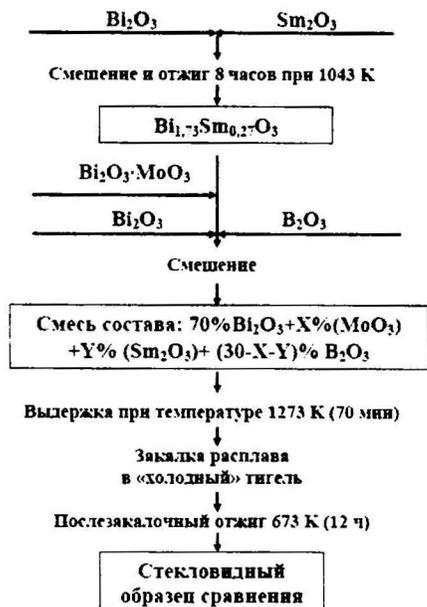


Рис. 3. Схема получения стекловидных образцов сравнения на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$.

проведении люминесцентного и рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ и переходных элементов в составе сложных оксидов.

Люминесцентное определение РЗЭ и переходных элементов при их совместном присутствии в составе оксидных фаз

При промышленном получении и использовании РЗЭ и переходных элементов большой интерес представляет исследование образцов, содержащих не только РЗЭ, но и оксиды переходных элементов. Переходные элементы являются тушителями люминесценции РЗЭ. Они имеют в спектре поглощения широкие полосы переноса заряда в видимой области спектра. В настоящей работе исследована возможность определения Mo (VI), W (VI), Re (IV) при их совместном присутствии по тушению люминесценции Tb^{3+} и Sm^{3+} .

В соответствии с полученными результатами стекловидные образцы, содержащие Tb^{3+} и Sm^{3+} ,

Оптимизированная технология синтеза позволила получать стекловидные образцы, характеристика однородности которых соответствовала требованиям ГОСТ 8.531-2002. Микротвердость полученных образцов составляет 450-490 Н/мм². Устойчивость к воздействию окружающей среды была оценена по Р 50.2.031-2003. Было показано, что значение аттестационной характеристики ОС изменялось в пределах погрешности ОС при соблюдении условий хранения и применения в течение 3 лет.

Показана возможность аттестации полученных по приведенной выше схеме стекловидных образцов сравнения по процедуре приготовления. Показано, что относительная погрешность определения содержания РЗЭ в многокомпонентных системах с использованием висмутатно-боратных ОС не превышает 5%, что позволяет использовать их в качестве стандартных образцов состава оксидных материалов при

имеют линии излучения при 490, 545, 590, 620 нм и 565, 600, 600 нм. соответственно, что подтверждено результатами исследований растворов, содержащих ионы РЗЭ. Были приготовлены стекловидные образцы сравнения, содержащие в своем составе от 0,05 до 4 % масс. оксида Tb₂O₇ и от 0,01 до 2 % масс. Sm₂O₃, которые использовали для построения градуировочных зависимостей интенсивности люминесценции от концентрации РЗЭ в образце. Зависимости интенсивности люминесценции от концентрации оксидов лантаноидов в составе висмутатно-боратных стекол описываются уравнением:

$$I_{\text{люм.}} = D \cdot C_x \exp(-C_x / C_{\text{max}}), \text{ где} \quad (1)$$

C_x - концентрация оксида РЗЭ, % масс.; D - коэффициент, определяемый вероятностью люминесценции излучательного уровня иона РЗЭ; C_{max} - концентрация оксида РЗЭ, при которой достигается максимальная интенсивность люминесценции. В координатах $\ln I = f[(\ln C_x) - C_x / C_{\text{max}}]$ такие зависимости представляют собой прямые линии и позволяют производить определение тербия и самария в интервале содержаний до C_{max} .

Проверка правильности определения содержания оксидов РЗЭ в висмутатно-боратных стеклах проведена методом введено-найдено и методом РФЛА. Результаты проведенных экспериментов и расчетов свидетельствовали об отсутствии систематических погрешностей (табл. 3).

Таблица 3. Результаты определения Tb₂O₇ и Sm₂O₃ в стекловидных образцах (n = 5, P = 0,95).

Введено % масс		Найдено % масс	
		Рентгенофлуоресцентный анализ	Люминесцентный анализ
Tb ₂ O ₇	1,00	0,99±0,05	1,02±0,04
Sm ₂ O ₃	0,50	0,51±0,01	0,50±0,03

Показатель промежуточной воспроизводимости результатов определения σ_R (1,00 % масс.) не превышал 0,04. Диапазон определяемых содержаний РЗЭ составил 0,006 – 2,2% масс., относительная погрешность определения не превышает 0,1.

Таким образом, показано, что висмутатно-боратные стекла, приготовленные по схеме, приведенной выше, могут быть использованы в качестве образцов сравнения при определении РЗЭ в составе оксидных соединений и систем.

Для количественного определения Mo (VI), W (VI), Re (IV) в таких объектах были синтезированы образцы, содержащие в своем составе постоянное количество оксида РЗЭ и оксид одного из переходных элементов, концентрация которого менялась в пределах от 0,005 до 1,00 % масс. Показано, что увеличение содержания Mo (VI), W (VI), Re (IV) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции РЗЭ по гиперболическому закону. Кривые этой зависимости представлены на рис.4 и могут быть описаны уравнением Штерна-Фольмера

$$I / I_0 = 1 / (1 + a C_x^b), \text{ где} \quad (2)$$

I - интенсивность люминесценции лантаноида с добавлением тушителя люминесценции;

I_0 - интенсивность люминесценции лантаноида в отсутствие тушителя;

C_x - содержание оксида элемента-тушителя в стекловидном образце (% масс.);

a и b - константы тушения, описывающие концентрационное тушение в растворах.

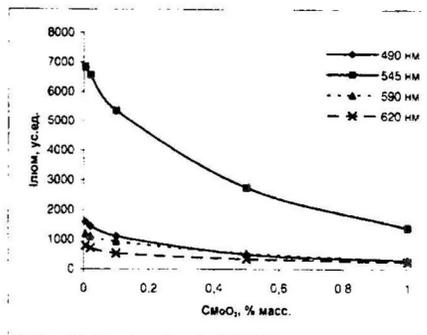


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции тербия от содержания MoO_3 .

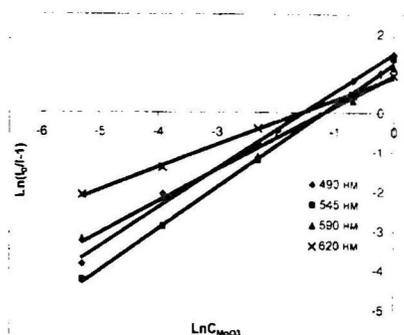


Рис. 5. Градуировочные зависимости для определения MoO_3 в составе боратновисмутатных стекол, содержащих Tb^{3+} .

С целью определения Mo(VI) , W(VI) , Re(IV) в сложных оксидных системах использован логарифмический вид уравнения:

$$\ln(I/I - 1) = f(\ln C_x) \quad (3)$$

по полученным экспериментальным данным были построены зависимости (рис. 5) интенсивности люминесценции от содержания тушителя в образцах.

Обработка полученных прямых позволила определить коэффициенты, входящие в уравнение (2), и использовать эти зависимости для определения Mo(VI) , W(VI) , Re(IV) в стекловидных образцах, содержащих определенное количество тербия или самария. Показатель промежуточной воспроизводимости результатов определения MoO_3 σ_R (0,1 % масс.) не превышал 0,0006. Диапазон определяемых содержаний составил 0,001 – 1% масс., относительная погрешность определения не превышает 0,1.

Однако уравнение (1) не позволяет проводить измерения содержания тушителя при различном содержании активатора, и активатора при различном содержании тушителя. Если объединить (1 и 2), суммарная зависимость будет описывать величины интенсивности при наличии активатора и тушителя с различными содержаниями в виде:

$$I = \frac{D \cdot C_A \cdot \exp(-C_A/C_{\max})}{1 + a \cdot C_i^b} \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что интенсивность определяется несколькими переменными, подлежащими установлению. Поэтому при совместном определении активатора и тушителя были использованы несколько линий излучения Tb^{3+} или Sm^{3+} , по каждой из которых было получено уравнение (4).

Как показали исследования, коэффициенты тушения отдельного элемента-тушителя

определенной линии РЗЭ отличаются друг от друга. Это явление было использовано для определения Mo (VI), W (VI), Re (IV) при их совместном присутствии в многокомпонентных системах. Установлено, что при совместном присутствии тушителей их индивидуальные коэффициенты тушения остаются постоянными.

Для проверки правильности методики было проведено определение переходных элементов в смесях, содержащих два или три оксида Mo (VI), W (VI), Re (IV). При этом пробу, а также 2 % Tb₄O₇ или 1 % Sm₂O₃ вводили в состав висмутатно-боратного стекла через стадию отжига (4-12 часов при 1073 К). Содержание переходных элементов определяли, решая систему уравнений (5), полученную на основании установленных коэффициентов тушения (табл. 4).

Таблица 4. Результаты анализа образца содержащего элементы Mo (VI), W (VI), Re (IV), 2 % Tb₄O₇ (n = 5, P = 0,95).

Введено % масс · 10 ²		Найдено % масс · 10 ²	
		Рентгенофлуоресцентный анализ	Люминесцентный анализ
W	1,00	1,01±0,02	0,92±0,04
Re	1,00	0,99±0,02	1,02±0,04
Mo	0,50	0,51±0,01	0,50±0,03

Проведено исследование системы, содержащей два излучателя люминесценции - Tb³⁺ и Sm³⁺, при этом имеет место взаимное тушение вторичного излучения лантаноидов друг другом. Для дальнейшего исследования выбрана система, содержащая 2 % Tb₄O₇ и 0,5 % Sm₂O₃, которая имеет три ярко выраженных пика люминесценции 600, 650 нм самария и 545 нм тербия, что дает возможность получить различные по величине коэффициенты тушения Re (IV), Mo (VI), W (VI), составить систему уравнений (5) и путем её решения определить содержание переходных элементов при их совместном присутствии.

$$\begin{cases} I^{545} = D^{545} C_{Tb} \exp\left(\frac{C_{Tb}}{C_{\max}^{Tb}}\right) \left(\frac{1}{1 + a_{545} C_{Re}^{h_{545}}} + \frac{1}{1 + a_{545} C_{Mo}^{h_{545}}} + \frac{1}{1 + a_{545} C_W^{h_{545}}} - 1 \right) \\ I^{600} = D^{600} C_{Sm} \exp\left(\frac{C_{Sm}}{C_{\max}^{Sm}}\right) \left(\frac{1}{1 + a_{600} C_{Re}^{h_{600}}} + \frac{1}{1 + a_{600} C_{Mo}^{h_{600}}} + \frac{1}{1 + a_{600} C_W^{h_{600}}} - 1 \right) \\ I^{650} = D^{650} C_{Sm} \exp\left(\frac{C_{Sm}}{C_{\max}^{Sm}}\right) \left(\frac{1}{1 + a_{650} C_{Re}^{h_{650}}} + \frac{1}{1 + a_{650} C_{Mo}^{h_{650}}} + \frac{1}{1 + a_{650} C_W^{h_{650}}} - 1 \right) \end{cases} \quad (5)$$

Для проверки правильности методики было проведено определение Mo (VI), W (VI), Re (IV) в смесях их оксидов. При этом пробу, а также 2 % Tb₄O₇ и 0,5 % Sm₂O₃ вводили в состав висмутатно-боратного стекла через стадию отжига. Содержания переходных элементов определяли, решая систему уравнений, полученную на основании установленных коэффициентов тушения (табл.5).

Проведенная метрологическая оценка результатов определения показала, что абсолютная погрешность анализа не превышает 0,1.

Таблица 5. Результаты анализа образца, содержащего элементы Mo (VI), W (VI), Re (IV), Tb (III), Sm (III) (n = 5, P = 0,95).

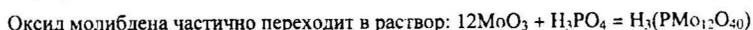
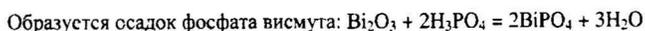
Введено % масс · 10 ²		Найдено % масс · 10 ⁻⁷	
		Рентгенофлуоресцентный анализ	Люминесцентный анализ
W	0,50	0,51±0,01	0,49±0,02
Re	1,00	0,98±0,02	1,03±0,04
Mo	1,50	1,47±0,03	1,54±0,06

Таким образом, проведенные исследования показали, что эти образцы могут быть использованы в качестве стандартных образцов для определения РЗЭ и переходных элементов в оксидных системах.

Синтез гетерогенных структур. Полученные по описанной выше технологии стекла состава: 70% Вi₂O₃, 30% В₂O₃; 70% Вi₂O₃, (30-Х)% В₂O₃, Х% МоО₃, где Х = 0,5-7% использованы в качестве элементов гетероструктур для определения компонентов воздушной среды. На первом этапе процесса получения гетероструктур поверхность стекловидного образцы полировали до размеров неровностей не более 10⁻⁷ м. Затем на стекло закрепляли контакты, представляющие собой медные проводники, прикрепленные к поверхности стекла токопроводящим клеем «Контактол серебряный», который наносили на поверхность стекла поверх проводников. После изготовления контактов образец подвергали травлению в ортофосфорной кислоте с целью получения матричного слоя фосфатов с развитой поверхностью.

Анализ кинетических закономерностей процесса взаимодействия висмутатно-боратных стёкол с ортофосфорной кислотой.

Исследование характера взаимодействия проводили методом вращающегося диска. При этом предварительно взвешенные стекловидные образцы состава 70% Вi₂O₃, 30% В₂O₃; 70% Вi₂O₃, 27% В₂O₃, 3% МоО₃; 70% Вi₂O₃, 26,94% В₂O₃, 3,06% GeO₂, закрепляли так, чтобы внешняя рабочая поверхность точно совпадала с внешней поверхностью подставки. Площадь реакционной поверхности образца ограничивали химически стойкой фотоэмульсией POSITIV 20, так что во всех экспериментах окошко травления имело форму круга площадью 0.50 см². После взаимодействия с ортофосфорной кислотой проводили исследование образовавшегося на поверхности стекла слоя продуктов методами РФА и ИК-спектроскопии. Показано, что во всех случаях осадок представляет собой фосфат висмута. Атомно-абсорбционный анализ ортофосфорной кислоты после процесса взаимодействия показал наличие молибдена, причем его количество не превышало 30% от количества молибдена, вступившего в реакцию с ортофосфорной кислотой. На основании этих экспериментов сделан вывод, что в процессе травления на поверхности стекла протекают следующие реакции:



Происходит переход оксида бора в раствор: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3$

С целью определения скорости взаимодействия защитный лак после проведения процесса растворяли в этиловом спирте и образовавшийся на поверхности осадок смывали дистиллированной водой. После этого образцы высушивали и взвешивали с целью определения убыли их массы в процессе взаимодействия, по которым рассчитывали скорости взаимодействия стекол с H_3PO_4 .

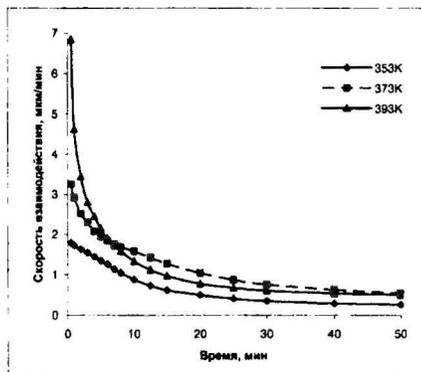
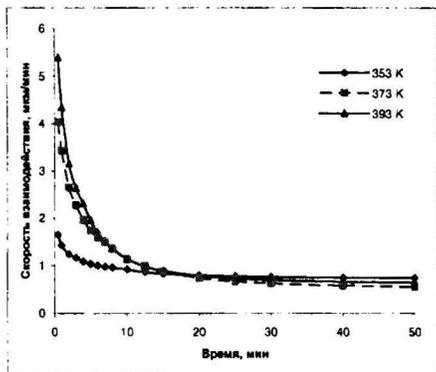


Рис. 6. Изменение скорости взаимодействия стекла состава 70% Bi_2O_3 , 30% B_2O_3 Рис. 7. Изменение скорости взаимодействия стекла состава 70% Bi_2O_3 , 27% B_2O_3 , 3% MoO_3

Скорости взаимодействия стекол состава: 70% Bi_2O_3 , 30% B_2O_3 и 70% Bi_2O_3 , 26,94% B_2O_3 , 3,06% GeO_2 близки по значению и характеру изменения (рис. 6), а именно: они уменьшаются с 5 мкм/мин при 0,5 минутах взаимодействия до значений, близких к 1 мкм/мин за 15 - 20 минут, которые в дальнейшем уменьшаются незначительно. В это же время скорость взаимодействия стекла 70% Bi_2O_3 , 27% B_2O_3 , 3% MoO_3 заметно уменьшается и после 15 минут взаимодействия (рис. 7). Это связано с тем, что MoO_3 образует под воздействием ортофосфорной кислоты малорастворимую молибденфосфорную кислоту, которая, по данным атомно-абсорбционного анализа, частично переходит в раствор, но преимущественно остается в слое, уменьшая диффузию сквозь слой осадка.

В начальный период времени процесс определяется химической реакцией, на что указывают высокие значения эффективной энергии активации скорости взаимодействия, рассчитанные по уравнению Аррениуса ($E_A=100-120$ кДж/моль) (табл.6). При увеличении времени взаимодействия наблюдается уменьшение энергии активации. Это свидетельствует о том, что все большую роль в гетерогенном взаимодействии начинают играть диффузионные процессы ($E_A=10-20$ кДж/моль).

Анализируя рис. 6, 7, а также микрофотографии полученных слоев (рис. 8, 9), можно сказать, что при увеличении температуры проведения реакции происходит образование более плотного осадка с меньшим размером зерна, что ведет к уменьшению скорости взаимодействия в диффузионной области. Это связано с тем, что при повышенной температуре в начальный момент времени взаимодействию подвергается больше активных центров, чем при меньших температурах.

Таблица 6. Значения эффективной энергии активации (E_A) скорости взаимодействия (кДж/моль)

τ, мин	70% Bi ₂ O ₃ , 30% V ₂ O ₅	70% Bi ₂ O ₃ , 26,94% V ₂ O ₅ , 3,06% GeO ₂	70% Bi ₂ O ₃ , 27% V ₂ O ₅ , 3% MoO ₃
0,5	100	100	120
1	84	83	90
3	56	63	42
5	37	38	27
8	18	20	20
10	10	15	17

Проведенные исследования позволили контролировать толщину и развитость матричного слоя, изменяя температуру и время взаимодействия. Оптимальным для химической обработки исследованных стекол является взаимодействие с ортофосфорной кислотой в течение 15 минут при 373 К. Такой режим позволяет получить однородный и легко воспроизводимый слой толщиной 15 мкм, который хорошо удерживается на поверхности и может быть подвергнут обработке с целью получения гетероструктур, чувствительных к компонентам воздушной среды.

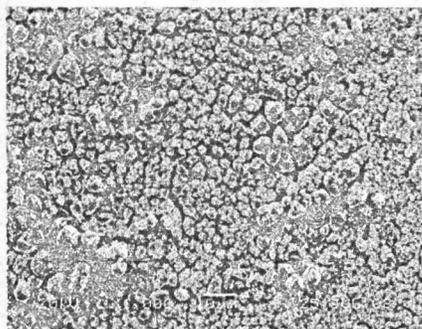


Рис. 8. Осадок, полученный при 373 К в течение 15 минут

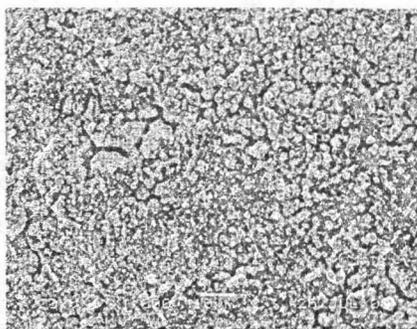


Рис. 9. Осадок, полученный при 393 К в течение 15 минут

Модифицирование матричного слоя

Полученный матричный слой нечувствителен к компонентам воздушной среды и не может быть использован в качестве элемента сенсорного устройства. Поэтому встает проблема его модифицирования с целью получения в объеме слоя чувствительного компонента. Модифицирование слоя заключалось в создании активных центров на основе молибдатов в объеме осадка. Такими активными центрами могут служить структурные единицы гетерополисоединения, полученные в порах осадка фосфата висмута путем травления стекол системы Bi₂O₃-V₂O₅-MoO₃. В качестве активатора использовали соединения, обладающие чувствительностью к парам воды в воздухе: молибдат натрия, гептамолибдат аммония (АНМ), пероксогептамолибдат аммония (АРНМ). Первые две соли доступны в чистом виде, хорошо известны, как с точки зрения строения, так и устойчивости в кислых средах. Третья соль изучена мало, например АРНМ, описанный Олсоном, содержит только три пероксидных кислорода - (NH₄)₆Mo₇O_{22,5}(O₂)_{1,5}·6H₂O, в отличие от известных пероксомолибдатов натрия и калия - K(Na)₆Mo₇O₂₂(O₂)₂·8H₂O. Поэтому с целью получения АРНМ и

уточнения его структуры нами был проведен рентгеноструктурный анализ и исследование химических свойств полученных кристаллов.

На основании проведенного анализа имеющихся в литературе методик синтеза, АРМ в настоящей работе получали путем добавления к 50 мл раствора АНМ (1 г/мл) 13 мл 30 % раствора H_2O_2 , при $pH = 5,6$. Получены кристаллы желтого цвета, исследование которых методом РФА показало, что образуется соединение, отличное от исходного АНМ. Рентгеноструктурный анализ кристаллов показал образование соединения со структурой, практически идентичной описанной Олсоном, но несколько отличающейся по составу (табл.7).

Таблица 7. Сопоставление параметров ячейки

Параметр ячейки	$(NH_4)_6[Mo_7O_{22,74}(O_2)_{1,37}] \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_6[Mo_7O_{22,5}(O_2)_{1,5}] \cdot 6H_2O$ [Олсон]
a, Å	10,5165	10,598
b, Å	10,1624	10,271
c, Å	29,4469	29,2400
β , 0	94,346	95,059
Z	4	4
V, Å ³	3138,03	3170,44

В ИК-спектре модификатора проявляются полосы, соответствующие колебаниям пероксидных фрагментов: 674 см^{-1} – валентное симметричное O-Мо-O(пер), 630 см^{-1} - валентное антисимметричное O-Мо-O(пер), 585 см^{-1} - валентное симметричное $Mo(O_2)$, 552 см^{-1} - валентное антисимметричное $Mo(O_2)$, отсутствующие в ИК-спектре АНМ. Таким образом, было показано образование $(NH_4)_6[Mo_7O_{22,74}(O_2)_{1,37}] \cdot 6H_2O$, который был использован при модифицировании.

Для установления устойчивости $(NH_4)_6[Mo_7O_{22,74}(O_2)_{1,37}] \cdot 6H_2O$ к присутствию ортофосфорной кислоты на всех этапах процесса получения сенсорного элемента проведены исследования на модельных образцах. На дифрактограммах этих образцов сохраняются линии как фосфата висмута, так и модификатора, что указывает на устойчивость $(NH_4)_6[Mo_7O_{22,74}(O_2)_{1,37}] \cdot 6H_2O$ к присутствию ортофосфорной кислоты.

На последнем этапе получения гетероструктур матричный слой методом аэрозольного распыления насыщали раствором модификатора $((NH_4)_6[Mo_7O_{22,74}(O_2)_{1,37}] \cdot 6H_2O$, молибдата натрия, АНМ). Расход модификатора контролировался гравиметрически. После модифицирования образец выдерживался 24 часа на воздухе при комнатной температуре.

Определение паров воды с использованием синтезированных гетероструктур

Исследование электрической проводимости полученных сенсорных элементов проводили при различных содержаниях аммиака, сероводорода и паров воды. Определяемые компоненты получали в измерительной ячейке путем проведения химических реакций, содержание паров воды варьировали, используя растворы серной кислоты различной концентрации (от 1 до 93,5 % масс.).

Метрологические характеристики методики измерения электрической проводимости (σ)

определены на основании измерения эталонов сопротивления. Результаты проведенных экспериментов и расчетов свидетельствовали об отсутствии систематических погрешностей. По результатам проведенного эксперимента построены зависимости σ полученных сенсорных элементов от содержания паров воды (рис. 10). Наибольшую чувствительность к парам воды проявляют сенсоры, полученные с использованием в качестве модификатора раствора АНМ.

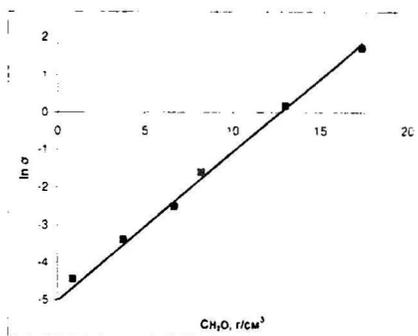
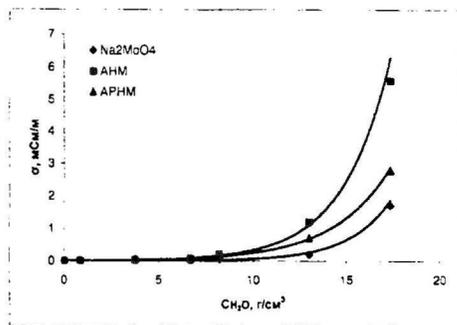


Рис. 10. Зависимость электропроводности от содержания паров воды.

Рис. 11. Зависимость $\ln \sigma$ сенсоров (АНМ) от содержания паров воды.

В координатах $\ln \sigma - C_{H_2O}$ полученные зависимости представляют прямые линии, что дает возможность использования их в качестве градуировочных для определения паров воды (рис. 11).

Проведена оценка метрологических характеристик определения паров воды с использованием этих сенсорных элементов. Для подтверждения правильности методики проводили определение паров воды над 60% раствором серной кислоты при температуре 296 К, при этом согласно табличным данным содержание паров воды равно 3,78 г/м³ (табл. 8).

Таблица 8. Метрологические характеристики методики определения содержания паров воды

Среднее значение содержания, г/м ³	Показатель погрешности, г/м ³	Предел воспроизводимости, г/м ³	Погрешность результатов измерений, г/м ³
3,8	0,04	0,1	0,15

Диапазон определяемых содержаний паров воды составил 0,02 - 17 г/м³, предел обнаружения составил 0,01 г/м³, а относительная погрешность определения не превышает 0,04.

Определение сероводорода с использованием синтезированных гетероструктур

Существующая технология изготовления сенсора для определения сероводорода заключается в том, что слой насыщали растворами молибденфосфорной кислоты (МФК) и АНМ, при этом расход реагентов и степень протекания реакции не контролировали. Показано, что если наносить модификатор методом аэрозольного распыления, то можно получать слой, содержащий контролируемое количество модификатора, что существенно повысило воспроизводимость результатов определения H₂S. Диапазон определяемых содержаний H₂S 5 - 50 мг/м³, предел

обнаружения составил 2 мг/м^3 , относительная погрешность определения содержания H_2S , даже при использовании при оценке метрологических параметров трех сенсоров, активированных одним и тем же количеством модификатора, не превышает 0,03 (рис. 12,а).

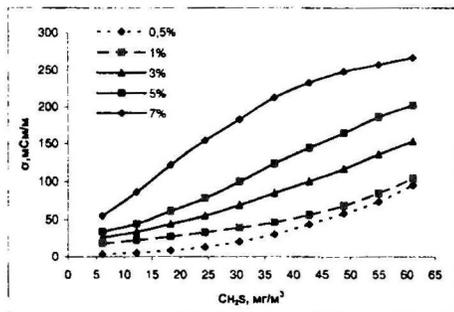
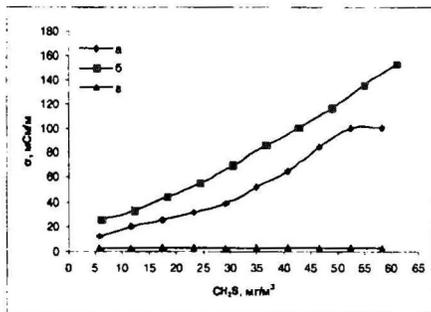


Рис. 12. Зависимость электрической проводимости сенсоров от $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$: а – 70% V_2O_5 , 30% B_2O_3 растворы МФК, АНМ; б – 3% MoO_3 раствор АНМ; в – 70% V_2O_5 , 30% B_2O_3 раствор АНМ.

Рис. 13. Зависимость электрической проводимости сенсоров, полученных на стекле с различным содержанием MoO_3 .

Использование стекол состава: 70% V_2O_5 , (30-X)% B_2O_3 , X% MoO_3 , где X=0,5-7, позволило получать МФК в объеме слоя, который после модифицирования раствором АНМ и термической обработки при 573 К в течение 2 часов проявлял чувствительность к H_2S (рис. 12,б). При увеличении содержания MoO_3 в составе стекла увеличивается величина σ и чувствительность полученных на их основе сенсоров, что позволяет уменьшить погрешность и предел определения H_2S . Зависимости σ сенсоров, полученных на стекле, содержащем от 3 до 5% MoO_3 , представляют собой прямые в области 5 - 60 мг/м^3 , что дает возможность использовать их в качестве градуировочных для определения H_2S в атмосфере.

Показано, что содержание паров воды в воздухе влияет на результаты определения H_2S только при относительной влажности более 95%. Погрешность определения H_2S , на уровне предела определения, за счет влияния влаги увеличивается до 0,1. Если совместить в одном измерительном устройстве сенсор для определения паров воды и сенсор для определения H_2S , то можно учесть такое негативное влияние и уменьшить погрешность определения H_2S в этой области.

Таким образом, использование стекол состава 70% V_2O_5 , (30-X)% B_2O_3 , X% MoO_3 , где X=0,5 - 7, позволило получить чувствительный к сероводороду слой путем модифицирования только раствором АНМ. На основании анализа экспериментальных данных установлены метрологические характеристики определения сероводорода. Диапазон определяемых содержаний H_2S составляет 5 - 60 мг/м^3 , предел обнаружения составил 2 мг/м^3 (ПДК для рабочих зон 10 мг/м^3), а относительная погрешность определения сероводорода не превышает 0,02.

Выводы:

1. Разработан способ синтеза однородных стекол состава $70\% \text{Bi}_2\text{O}_3$, $(30-X-Y-Z)\% \text{B}_2\text{O}_3$, $X\% \text{MoO}_3$, $Y\% \text{La}_2\text{O}_3$, $Z\% \text{DO}$, где $X = 0-7\%$, $Y = 0-2\%$, $Z = 0-1\%$, $\text{La} = \text{Sm}$, Tb , Dy , $\text{DO} = \text{WO}_3$, ReO_2 , которые обладают высокой механической прочностью ($450-490 \text{ Н/мм}^2$) и стабильны не менее 3 лет.
2. Оптимизирован процесс синтеза висмутатно-боратных стекол методом статистической оптимизации, основанном на использовании в качестве отклика характеристики однородности, которую определяли по результатам локального люминесцентного анализа.
3. Исследован процесс твердофазного синтеза $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ и $\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$. Показано, что лимитирующей стадией является взаимная диффузия ионов металла через слой образовавшегося продукта в зерна оксидов. Определены эффективные коэффициенты диффузии, энергии активации и оптимальные условия получения соединений. Для процесса синтеза $\text{Bi}_{1,73}\text{Sm}_{0,27}\text{O}_3$ при $973-1043 \text{ К}$ $D = 1,0 - 7,4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_a = 140 \text{ кДж/моль}$; для $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ при $923-1043 \text{ К}$ $D = 1,3 - 5,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_a = 170 \text{ кДж/моль}$.
4. Проведено исследование люминесцентных свойств многокомпонентных стекол состава $70\% \text{Bi}_2\text{O}_3$, $(30-X-Y-Z)\% \text{B}_2\text{O}_3$, $X\% \text{MoO}_3$, $Y\% \text{La}_2\text{O}_3$, $Z\% \text{DO}$. Установлено, что коэффициенты тушения в уравнении Штерна-Фольмера, характеризующие тушение люминесценции РЗЭ переходными элементами, не меняются при изменении числа активаторов и тушителей. Разработан способ люминесцентного определения переходных элементов (Rc (IV), Mo (VI), W (VI)) по тушению люминесценции Tb^{3+} или Sm^{3+} при их совместном присутствии в многокомпонентных системах. Интервал определяемых содержаний от $1 \cdot 10^{-4}$ до 1% масс., относительная погрешность не превышает 0,1.
5. Исследован процесс взаимодействия висмутатноборатных стекол состава: $70\% \text{Bi}_2\text{O}_3$, $30\% \text{B}_2\text{O}_3$; $70\% \text{Bi}_2\text{O}_3$, $27\% \text{B}_2\text{O}_3$, $3\% \text{MoO}_3$; $70\% \text{Bi}_2\text{O}_3$, $26,94\% \text{B}_2\text{O}_3$, $3,06\% \text{GeO}_2$ с 87% ортофосфорной кислотой. Показано, что при малых временах взаимодействия процесс лимитируется стадией химической реакции. $\Delta E = 50 - 100 \text{ кДж/моль}$. При увеличении времени основную роль в процессе гетерогенного взаимодействия играет диффузия через слой осадка. Присутствие в стекле оксида молибдена приводит к увеличению роли диффузии вследствие образования МФК в матричном слое. Выбраны оптимальные параметры процесса химической обработки стекла (15 минут при 373 К).
6. Разработана методика процесса модифицирования матричного слоя с использованием метода аэрозольного распыления. Показано, что гетерогенные структуры, полученные модифицированием осадка на стеклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ растворами пероксогептамолибдата аммония, гептамолибдата аммония и молибдата натрия, селективны к парам воды в воздухе, что позволяет проводить определение паров воды, диапазон определяемых содержаний $0,02 - 17 \text{ г/м}^3$, предел обнаружения $0,01 \text{ г/м}^3$, а относительная погрешность не превышает 0,04.
7. Исследование гетероструктур на стеклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ показало, что присутствие MoO_3 в их составе приводит под воздействием ортофосфорной кислоты к появлению в составе

осадка МФК, взаимодействие которой с гептамолибдатом аммония позволяет получить чувствительный к содержанию сероводорода в атмосфере слой. Разработан способ синтеза сенсора для определения H_2S в атмосфере путем модифицирования слоя осадка на стеклах системы Bi_2O_3 - V_2O_5 - MoO_3 методом аэрозольного распыления раствора АНМ и термической обработки. Диапазон определяемых содержаний H_2S 5 - 60 mg/m^3 , предел обнаружения составил 2 mg/m^3 (ПДК для рабочих зон 10 mg/m^3), а относительная погрешность определения сероводорода не превышает 0,02.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Кутвицкий В.А., Дробот Д.В., Лебедев А.А., Карачевцев Ф.Н., Быстрова Л.И., Панин А.Н., Маруф М. Анализ возможностей использования висмутатно-боратных стекол в целях контроля технологии получения оксидных материалов на основе редких и рассеянных элементов // Ж. Химическая технология. – 2006. – № 6. – С. 43-46.
2. Карачевцев Ф.Н., Кутвицкий В.А., Сорокина О.В. Статистическая оптимизация процесса синтеза стекловидных образцов сравнения // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3. – № 4. – с. 105-112.
3. Карачевцев Ф.Н., Кутвицкий В.А., Сорокина О.В. Кинетические закономерности взаимодействия висмутатно-боратных стекол с ортофосфорной кислотой // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3. – № 5. – с. 70-73.
4. Карачевцев Ф.Н., Кутвицкий В.А., Сорокина О.В. Определение металлов в сложных оксидных системах // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3. – № 5. – с. 74-78.
5. Кутвицкий В.А., Дробот Д.В., Карачевцев Ф.Н., Холин А.Ю. Синтез и использование в целях анализа универсальных стекловидных образцов сравнения // X Международная научно-техническая конференция «Научные химические технологии-2004»: Сб. трудов Межд. науч.-техн. конф. 6 - 10 сентября 2004 г. – Волгоград, 2004. – Т. 1. – С.354-357.
6. Кутвицкий В.А., Сорокина О.В., Карачевцев Ф.Н., Быстрова Л.И., Панин А.Н. Синтез и использование боратно-висмутатных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного определения элементов в составе оксидов // V Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: Тез. докл. Всерос. конф. 30 мая – 2 июня 2006 г. – Иркутск, 2006. – С. 82.
7. V.A.Kjutvitsky, F.N.Karashvtev, A.A.Lebedev. Detection of rare-earth elements in complex oxides by luminescent method // International congress on analytical Sciences ICAS-2006: Book of Abstracts June 25-30 2006. – Moscow, 2006. – P. 531.
8. V.A.Kjutvitsky, O.V.Sorokina, F.N.Karashvtev, D.A.Kuzina Synthesis and use of heterostructures on a basis bismuth containing oxides as sensitive layers of // International congress on analytical Sciences ICAS-2006: Book of Abstracts June 25-30 2006. – Moscow, 2006. – P. 639.
9. Карачевцев Ф.Н., Кутвицкий В.А., Сорокина О.В., Лебедев А.А., Колчина О.С. Оптимизация технологии синтеза стекловидных висмутсодержащих материалов // XI Международная научно-техническая конференция «Научные химические технологии-2006»: Тез. докл. Межд. науч.-техн. конф. 16 -20 октября 2006 г. – Самара, 2006. – Т. 1. – С. 199-200.
10. Карачевцев Ф.Н., Кутвицкий В.А., Борисова В.В. Люминесцентный способ определения платины в сложных оксидах // XVIII Международная Чернышевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тез. докл. Межд. Чернышевской конф. 3-13 сентября 2006 г. – Москва, 2006. – Т. 2 – С. 57-58.
11. Карачевцев Ф.Н., Кутвицкий В.А., Борисова В.В., Сорокина О.В. Оптимизация технологии синтеза стекловидных висмутатно-боратных образцов сравнения // Международная конференция по химической технологии ХТ'07: Тез. докл. межд. конф. 17 - 23 июня 2007г. – Москва, 2007. – Т. 4. – С. 439-440.
12. F.N. Karatchevteev, O.V. Sorokina, V.A.Kjutvitsky, V.V. Borisova Universal standard samples for definition rare earth and transition elements in complex oxide systems // EURO analysis XIV: Book of abstracts. 9-14 September 2007. – Belgium, 2007. – P. 741.
13. Карачевцев Ф.Н., Кутвицкий В.А., Сорокина О.В. Получение гетероструктур на основе висмутатно-боратных стёкол и их использование в аналитических целях // XII Международная научно-техническая конференция «научные химические технологии – 2008»: Тез. докл. Межд. науч.-техн. конф. 9-11 сентября 2008 г. – Волгоград, 2008. – Т. 1. – С. 177.

Подписано в печать 17.11.2008 г.

Печать трафаретная

Заказ № 1203

Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru

