

УДК 544.132.2-143:543.554.6

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ© 2010 Т. П. Реброва¹, В. Л. Чергинец², Т. В. Пономаренко¹

Проведено сравнительное исследование различных вариантов потенциометрического метода как способа определения общей концентрации кислородсодержащих примесей в расплавах галогенидов щелочных металлов. Показано, что прямые методы, основанные на предварительной градуировке электродной системы с кислородным электродом, не дают возможности точного определения общей концентрации O^{2-} ввиду подавления диссоциации слабых оснований в присутствии оксид-ионов. Предпочтительным является способ титрования с использованием сильных катионных кислот, полнотой разрушающих в расплавах ионы OH^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} .

Ключевые слова: расплавы, галогениды щелочных металлов, кислородсодержащие примеси, потенциометрическое титрование.

Галогениды щелочных металлов (ГЩМ) широко используются в технике в качестве исходного сырья для выращивания оптических и скнтилляционных монокристаллов, таких, как KBr, CsI(Na), NaI(Tl). К чистоте галогенидных материалов для оптики выдвигаются довольно серьезные требования, поскольку наличие примесей отрицательно сказывается на функциональных характеристиках конечного продукта. Так, присутствие кислородсодержащих примесей (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) ведет к появлению дополнительных полос поглощения в ИК-области и снижению радиационной стойкости скнтилляторов [1].

Современные тенденции скнтилляционного материаловедения связаны с монокристаллами на основе ГЩМ и редкоземельных элементов, активированных ионами Ce^{3+} : $K_2LaBr_5:Ce$, $Cs_2LiYCl_6:Ce$ и др. [2]. Их получают выращиванием из расплавов $KBr+LaBr_3+CeBr_3$, $CsCl+LiCl+YCl_3+CeCl_3$ и наличие кислородсодержащих примесей в ГЩМ приводит к частичному осаждению оксидов при плавлении смеси солей:

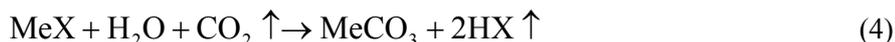


(где Ln^{3+} – общее обозначение редкоземельного элемента).

Такие процессы ведут к отклонению состава ростового расплава от стехиометрии. Ионы O^{2-} появляются в расплаве вследствие диссоциации кислородсодержащих примесей:



Осаждение оксидов из расплава по реакции (1) смещает равновесия (2) и (3) вправо. Вследствие возможности протекания этих процессов в ростовом расплаве в той или иной мере необходимо оценивать общую концентрацию кислородсодержащих примесей в ГЩМ для корректировки состава шихты с учетом частичного удаления катионов редкоземельных металлов из расплава в виде оксидов. Содержание оксоанионов в исходных ГЩМ, как правило, значительно ниже, чем в получаемых из них расплавах вследствие наличия органических примесей, которые при нагревании исходной соли разлагаются с выделением воды и CO_2 , что приводит к пиролизу ГЩМ (MeX) по схеме:



и появлению в расплаве некоторого дополнительного количества кислородсодержащих примесей по сравнению с коммерческими солями.

Исследование поведения кислородсодержащих примесей обычно описывается в рамках определения Лукса-Флуда, согласно которому кислотой является акцептор оксид-ионов, а основанием – донор O^{2-} , т.е.:



¹ Институт скнтилляционных материалов НАН Украины, пр.Ленина, 60, Харьков, 61001

² Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл.Свободы, 4, Харьков, 61077

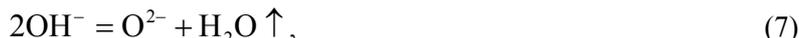
В соответствии с этим определением катионы металлов (уравнение 1), CO_2 (2) и SO_3 (3) являются кислотами, а оксиды металлов, CO_3^{2-} и SO_4^{2-} - основаниями.

В настоящей работе описываются приемы, позволяющие определить концентрацию кислородсодержащих примесей в расплавах на основе потенциометрических исследований, их преимущества и недостатки. Цепи с кислородным электродом, о которых пойдет речь далее, описываются следующей принципиальной схемой:



где YSZ – мембрана из твердого электролита $0.9 \text{ ZrO}_2 + 0.1 \text{ Y}_2\text{O}_3$.

С целью оценки концентрации кислородсодержащих примесей проводят градуировку цепи (6) добавками сильного основания MeOH в атмосфере инертного газа (Ar). Гидроксид-ионы, образующиеся при растворении основания в расплаве, в свою очередь, диссоциируют в расплавах по уравнению:



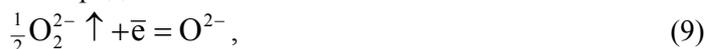
в отсутствие влаги этот процесс протекает количественно [3].

Зависимость ЭДС от pO ($pO \equiv -\lg a_{\text{O}^{2-}} \approx -\lg m_{\text{O}^{2-}}$, где $a_{\text{O}^{2-}}$ и $m_{\text{O}^{2-}}$ - активность и моляльность оксид-ионов в расплаве), типичная для электрода $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$ в расплавах галогенидов щелочных металлов, приведена на рис.1.

Наличие на градуировке двух линейных участков с угловыми коэффициентами, близкими к $1.15 RT/F$ (зависимость 1) и $2.3 RT/F$ (зависимость 2) отвечает классической обратимости кислородного электрода по уравнению:



и «пероксидной» функции кислородного электрода:



соответственно [4].

Начальная моляльность оксид-ионов может быть рассчитана двумя способами. В первом строится график зависимости ЭДС от pO с учетом того, что $m_{\text{O}^{2-}}^0 = m_{\text{O}^{2-}}^0 + m_{\text{O}^{2-}}^0$, где $m_{\text{O}^{2-}}^0$, $m_{\text{O}^{2-}}^0$ и $m_{\text{O}^{2-}}^0$ - скорректированная общая моляльность оксид-ионов, моляльность оксид-ионов, соответствующая добавке основания и поправка, соответственно. Поправка, приводящая к получению прямолинейной зависимости на участке 1, и есть начальная моляльность оксид-ионов в номинально “чистом” расплаве.

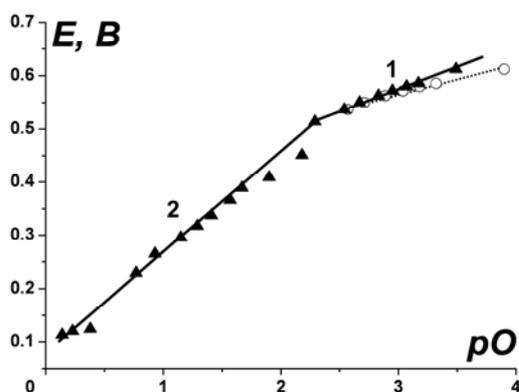


Рис. 1. Зависимость ЭДС цепи (6) от pO для расплава KCl-LiCl при $700\text{ }^\circ\text{C}$: 1- участок с наклоном $1.15RT/F$, 2 – участок с наклоном $2.3RT/F$. Точки, полученные без корректировки начальной концентрации O^{2-} в расплаве, соединены пунктирной линией.

Второй способ состоит в исключении из рассмотрения точек, лежащих ниже и правее линейного участка и получению зависимости $E-pO$ для этого участка по методу наименьших квадратов:

$$E=0.191(\pm 0.02)+0.109(\pm 0.01)\cdot pO \quad (10)$$

и оценке из этой зависимости и значения ЭДС чистого расплава (0.612 В) моляльности O^{2-} . Значение pO чистого расплава равно 3.85 , а начальная концентрация кислородсодержащих примесей равна $1.5\cdot 10^{-4}\text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$, что примерно соответствует значению, полученному подбором ($2\cdot 10^{-4}\text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$), учитывая, что обычно концентрации добавок находятся на уровне $10^{-2}\div 10^{-1}\text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Тем не менее, подобный метод не может быть рекомендован при использовании в качестве добавок к расплаву сильных катионных кислот, поскольку он дает заниженное содержание кислородных примесей в расплаве. Дело в том, что оксид-ионы подавляют диссоциацию более сла-

бых оснований (карбонатов и сульфатов, которые диссоциируют по уравнениям 2 и 3, соответственно) и потенциометрическая оценка оказывается существенно заниженной.

Что касается полноты диссоциации карбонат-ионов при равновесных концентрациях оксид-ионов в расплаве на уровне соответствующем неочищенным коммерческим галогенидам щелочных металлов, то для ее оценки следует взять в качестве отправной точки экспериментально полученное значение моляльности оксид-ионов в исходном расплаве. Далее, известно, что константы равновесия для реакции (2) для большинства расплавов на основе галогенидов щелочных металлов находятся в пределах $10^{-2} \div 10^{-4}$ (атм) [5]. Аргон "осч", используемый для создания инертной атмосферы над расплавом, содержит от 10^{-3} до 10^{-2} объемных процентов CO_2 , т.е. парциальное давление CO_2 находится на уровне $10^{-5} \div 10^{-4}$ атм. Исходя из этого, можно оценить количество карбонат-ионов, приходящихся на 1 оксид-ион в расплаве в условиях эксперимента или выращивания:

$$\frac{c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{O}^{2-}}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{K_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{\leq 10^{-4}}{10^{-2} \div 10^{-4}}. \quad (11)$$

Исходя из этих оценок, можно сказать, что для расплава KCl-LiCl ($pK_{\text{CO}_3^{2-}} = 2.22$ при 700°C) величина отношения (11) не превышает 0.02. Однако оно становится существенным лишь для расплавов йодидов натрия и калия, в которых карбонат-ионы весьма устойчивы ($pK_{\text{CO}_3^{2-}} = 3.92$ и 4.4 , соответственно), в этих случаях при определении равновесной концентрации оксид-ионов в расплаве последняя практически совпадает с равновесной концентрацией ионов CO_3^{2-} . Таким образом, в расплавах галогенидов щелочных металлов (кроме литийсодержащих) общая концентрация кислородсодержащих примесей должна быть выше равновесной концентрации оксид-ионов, по меньшей мере, в 2 раза. Однако, такая оценка проведена без учета содержания в расплаве сульфат-ионов. Эта примесь проявляет крайне слабые основные свойства и прямым потенциометрическим методом не обнаруживается. Поэтому для ее определения необходим косвенный метод.

Известно, что сильные кислоты в расплавах разрушают сульфат-ионы [6]. Одной из таких кислот может быть катион магния (Mg^{2+}), вводимый в расплав в виде соответствующего галогенида, суммарный процесс описывается следующим уравнением:



Дополнительным практическим удобством этой реакции является то, что все ее продукты удаляются из расплава в виде газа и осадка. Однако чтобы использовать эту реакцию для определения содержания сульфата, следует предварительно оценить растворимость в данном расплаве MgO . Литературные данные свидетельствуют, что в расплавах галогенидов щелочных металлов произведение растворимости оксида магния уменьшается от 10^{-6} моль²·кг⁻² для литийсодержащих расплавов ГЩМ до величин порядка 10^{-11} моль²·кг⁻² для галогенидных расплавов на основе солей натрия, калия и цезия [5].

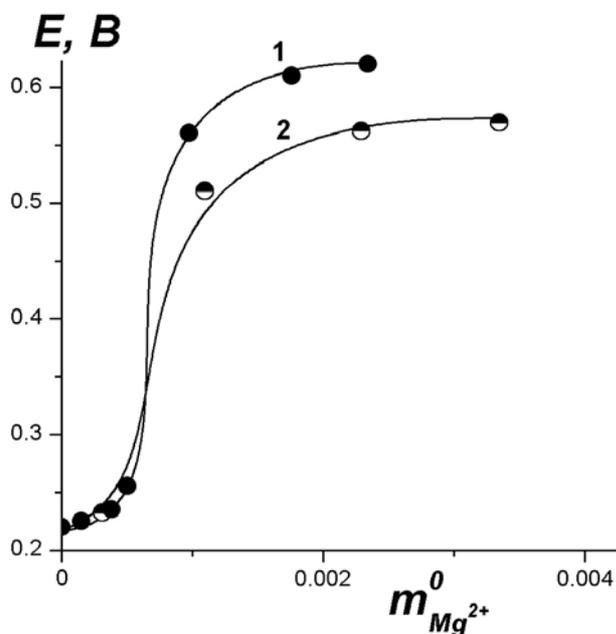


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования расплава KBr при 800°C добавками Mg^{2+} (MgCl_2). Навески KBr – 150 г (1), 50 г (2).

Пример определения суммарной концентрации кислородсодержащих примесей с помощью потенциометрического титрования добавками MgCl_2 можно рассмотреть на примере одной из

партий бромиде калия, используемого для изготовления окон оптических устройств. Кривые потенциометрического титрования показаны на рис.2.

В процессе титрования происходят реакции разрушения анионных оснований OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Начальный участок потенциометрической кривой соответствует значению ЭДС в чистом расплаве, добавление навески Mg^{2+} вызывало резкое возрастание ЭДС вследствие появления сопряженных кислот по реакциям (2), (3), однако с течением времени кислота удаляется из расплава током аргона, и значение ЭДС смещается к таковому для чистого расплава. После полного разложения оснований наблюдается скачок ЭДС в точке, соответствующей полному разложению этого слабого основания, т.к. расплав содержит избыток кислоты Mg^{2+} . Из рис. 2 следует, что концентрация оксоанионов, разрушаемых кислотами Лукаса-Флуда, может быть оценена как $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹, что почти в 20 раз выше, чем равновесная концентрация O^{2-} в расплаве KBr.

В работе также была проверена применимость методики для определения общей концентрации кислородсодержащих примесей в расплавах галогенидов щелочных металлов в пределах концентраций O^{2-} , соответствующих солям квалификации осч. Результаты экспериментов сведены в табл.1.

Таблица 1. Результаты титрования расплава KBr (100 г) с различными добавками сульфат-ионов при 800 °С.

Введено Cs_2SO_4 , г	$m_{\text{SO}_4^{2-}}^0$	Найдено Cs_2SO_4 , г		Среднее	s_n	s_r
		Опыт 1	Опыт 2			
0	—	0.0281	0.0264	0.0273	$0.9 \cdot 10^{-3}$	0.033
0.05	$1.38 \cdot 10^{-3}$	0.0798	0.0774	0.0786	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.015
0.1	$2.76 \cdot 10^{-3}$	0.1266	0.1291	0.1279	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.010

Из таблицы можно видеть, что найденная масса сульфата цезия примерно на 0.027-0.029 г превышает введенную за счет наличия в чистом расплаве-растворителе кислородсодержащих примесей. Эта разность примерно соответствует $7 \div 8 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹ O^{2-} . Оценка значимости этого отклонения при $P=0.95$ и $n=2$ для 2-й и 3-й строк таблиц в соответствии с [7] дает значения $t=27.5$ и $t=26.1$, соответственно, при значении t -критерия 12.71 ($P=0.95$, $f=1$). При вычитании этого изначального количества примесей из среднего значения отклонения скорректированных средних от введенной навески становятся статистически незначимыми.

Вариант оценки концентрации кислородсодержащих примесей методом обратного кислотно-основного титрования может иметь и практическое применение для очистки расплавов галогенидов щелочных металлов от оксоанионов. Действительно, по полученным данным можно рассчитать навеску галогенида магния, необходимую для полного разрушения оксоанионов в расплаве. Образующийся оксид магния имеет очень низкую растворимость в расплавах галогенидов щелочных металлов и будет выделяться из расплава в виде суспензии, частицы которой, как правило, вытесняются фронтом кристаллизации при выращивании монокристаллов.

Литература

1. Zaslavsky B.G. Distinctive features of automated pulling of large scintillation alkali iodide single crystals without oxygen-containing impurities//J.Cryst.Growth.-2000.-V.218, N2.-P.277-281.
2. Bessiere A., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U. Luminescence and scintillation properties of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ for γ and neutron detection// Nucl. Instr. Meth. in Phys.Res.-2005.-V.A537, N2.-P.242-246.
3. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Исследование диссоциации оснований Лукаса-Флуда в расплавах галогенидов щелочных металлов//Журн.неорг.хим.-1996.-Т.41,N5.-С.734-736.
4. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies//Electrochim.Acta.-1997.-V.42,N10.-P.1507-1514.
5. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах.-Харьков: Институт монокристаллов, 2004.-279 с.

6. Рыбкин Ю.Ф., Баник В.В. Кислотно-основное потенциометрическое титрование в расплавленной йодистом натрия//В кн.: Монокристаллы и техника.- Харьков: ВНИИ монокристаллов.-1974.-Вып.1(10).-С.111-114.
7. Дерффель К. Статистика в аналитической химии.-М.: Мир, 1994.-268 с.

Поступила в редакцию 20 марта 2010 г.

Т. П. Реброва, В. Л. Чергинець, Т. В. Пономаренко. До питання оцінки загальної концентрації кисеньвмісних домішок у розплавах галогенідів лужних металів.

Проведене порівняльне дослідження різних варіантів потенціометричного метода як способу визначення загальної концентрації кисеньвмісних домішок у розплавах галогенідів лужних металів. Показано, що прямі методи, що базуються на попередньому градуванні електродної системи з кисневим електродом, не дають можливості точного визначення загальної концентрації O^{2-} внаслідок послаблення дисоціації слабких основ у присутності O^{2-} . Найкращим є титрування з використанням сильних катіонних кислот, що руйнують у розплавах іони OH^- , CO_3^{2-} та SO_4^{2-} .

Ключові слова: розплави, галогеніди лужних металів, кисеньвмісні домішки, потенціометричне титрування.

T. P. Rebrova, V. L. Cherginets, T. V. Ponomarenko. On estimation of total concentration of oxygen-containing impurities in molten alkali metal halides.

Comparative investigation of different variations of potentiometric method for the determination of total concentration of oxygen-containing impurities in molten alkali metal halides is reported. The direct methods based on preliminary calibration of the electrode system with oxygen electrode do not allow to perform correct estimation of total concentration of O^{2-} because of decrease of weak Lux base dissociation in the presence of O^{2-} . The most promising is the reverse titration using strong cation acids which destruct in melts such ions as OH^- , CO_3^{2-} and SO_4^{2-} .

Keywords: melts, alkali metal halides, oxygen-containing impurities, potentiometric titration.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).