

УДК 543.421:546.56

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КУПРУМУ, ЯК ЛЕГУЮЧОЇ ДОБАВКИ, В МОНОКРИСТАЛАХ ТЕТРАБОРАТУ ЛІТІЮ МЕТОДОМ АТОМНО- АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Ривак Т.С.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Сполуки на основі оксидів бору і літію і, в першу чергу тетраборат літію $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ЛТВ), завдяки сукупності ряду фізичних властивостей знайшли широкого використання для виготовлення пристроїв на поверхневій і об'ємній акустичній хвилі [1-7], піроелектричних датчиків температури [6], датчиків тиску [6,8,9], перетворювачів лазерного випромінювання [10-13]. Окремим напрямком використання ЛТВ легованим різноманітними домішками є персональна дозиметрія рентгенівського, γ - та нейтронного випромінювання [14-18], що обумовлено високою чутливістю, тканиноеквівалентністю і лінійністю робочих характеристик даного матеріалу у великому діапазоні доз та енергій.

Останнім часом з'явилася серія публікацій, присвячених отриманню легованих монокристалів ЛТВ (переважно Купрумом та рідкоземельними металами) і дослідженню їх рентгено- і термолюмінесцентних, а також деяких інших властивостей [19-25], де наголошується на їх більш високій чутливості до дії іонізуючого випромінювання в порівнянні з полікристалічними зразками, причому більшість монокристалів одержують із розплавів. В роботах показано, що на характеристики легованих монокристалів ЛТВ значного впливу надає концентрація легуючого компонента, причому внаслідок можливої анізотропії, виникає нагальна потреба у розробці методик визначення концентрації легуючої добавки в монокристалах ЛТВ. В першу чергу це стосується Купруму, адже монокристали ЛТВ леговані цим компонентом, знайшли більш широке застосування на практиці.

В літературі практично відсутні дані про визначення вмісту Купруму в монокристалах ЛТВ, тому метою даної роботи є розробка та апробація методик атомно-абсорбційного визначення Купруму в монокристалах ЛТВ з використанням модифікаторів матриці на основі органічних похідних гідразину. Використання модифікаторів матриці є необхідною умовою правильності визначення Купруму цим методом, адже часто вплив матриці унеможливорює пряме визначення Купруму [26-28]. Метод атомно-абсорбційної спектроскопії, особливо з електротермічною атомізацією проби (ЕТААС), характеризується високою чутливістю і вибірковою щодо визначення Купруму.

В роботі використані нові модифікатори матриці – ацилгідразони саліцилового альдегіду.

Робота виконана в рамках проектів УНТЦ № 576 та № 2172. Керівником проектів був д.ф.-м.н., професор, заввідділом ОМЕ Інституту електронної фізики НАН України Пуга П.П. Зразки монокристалів ЛТВ одержані та представлені для дослідження к.х.н., с.н.с. Головей В.М. (Інститут електронної фізики НАН України).

Експериментальна частина

Зразки монокристалів масою 0,05-0,1 г зважували з точністю $\pm 0,0001$ г та розкладали їх при повільному нагріванні дією конц. HNO_3 (ос.ч.). Після розчинення проби, розчин нейтралізували конц. розчином амоніаку (ос.ч.). Об'єм одержаного розчину доводили до 25 cm^3 бідистильованою водою.

В роботі використаний державний стандартний зразок розчину Купруму (1,0 мг/дм³), який приготовлений згідно [29]. Розчини меншої концентрації одержані шляхом відповідного розведення основного безпосередньо перед дослідженням.

В роботі використані 0,01 М розчини бензоїлгідрозону саліцилового альдегіду (БГСА) та ізонікотиноїлгідрозону саліцилового альдегіду (ІГСА) в диметилформаміді.

Визначення проводили на атомно-абсорбційному комплексі КАС-120.1 з комп'ютерною реєстрацією та корекцією фону на основі ефекту Зеєманівського розщеплення. Як джерело світла використовували лампи порожнистого катоду, як захисний газ – аргон з вмістом кисню менше 7×10⁻⁴%. Вимірювання проводили з використанням звичайних графітових кювет.

Визначення Купруму проводили при таких умовах: довжина хвилі – 324,8 нм; ширина щілини – 0,4 нм; об'єм аналізованої проби – 10 мкл. Атомізацію проводили при температурі 2400°C в режимі “газ-стоп”, реєстрували висоту аналітичного сигналу та його площу.

Результати та їх обговорення

Дослідження проводили в два основних етапи. Перший етап – вивчення впливу природи і концентрації модифікатору на величину аналітичного сигналу Купруму при його визначенні методом ЕТААС. Другий етап – розробка та апробація методик визначення Купруму як легуючої добавки в монокристалах ЛТВ.

В попередніх наших дослідженнях [30,31] показано, що модифікатори матриці на основі органічних похідних гідрозину ефективні тільки в слабкислому середовищі і практично не ефективні в лужному, що зумовлено таутомерією лігандів в лужному середовищі і зростанням стійкості комплексів металів, в тому числі і Купруму. Тому, дослідження впливу модифікаторів на величину аналітичного сигналу проводили тільки в слабкислому середовищі.

При цьому вивчали можливість включення стадії пролізу перед стадією

атомізацією, яка б дозволила проводити відгін матриці та усунути вплив інших факторів на визначення Купруму методом ЕТААС.

Зміну аналітичного сигналу Купруму в атомно-абсорбційній спектроскопії при використанні модифікаторів характеризували параметром [32]:

$$\Delta A = \frac{A - A_{\text{контр}}}{A_0}, \text{ де}$$

A – абсорбція (поглинання) з використанням модифікатора;

A_0 – абсорбція без модифікатора;

$A_{\text{контр}}$ – поглинання контрольного досліджу.

Результати дослідження впливу модифікаторів матриці на визначення Купруму приведені в табл. 1. Всі результати представлені з врахуванням контрольного досліджу.

Таблиця 1. Вплив хімічної модифікації на аналітичний сигнал Купруму (0,1 мг/дм³) ($n=6$; $P=0,95$).

Ліганд (L)	C_L , М	$T_{\text{піролізу}}$, °С	A або A_0	ΔA
—	—	—	0,451	—
	—	500	0,423	—
	—	1000	0,404	—
БГСА	0,001	—	0,713	1,58
		500	0,710	—
		1000	0,715	—
	0,002	—	0,718	1,59
	0,003	—	0,725	1,61
	0,005	—	0,721	1,60
ІГСА	0,001	—	0,718	1,59
		500	0,715	—
		1000	0,715	—
	0,002	—	0,723	1,60
	0,003	—	0,725	1,61
	0,005	—	0,722	1,60

Аналізуючи дані таблиці видно, що без використання модифікаторів включення стадії пролізу (при температурі 500°C та 1000°C) перед стадією атомізації призводить до втрати аналіту, що супроводжується пониженням аналітичного сигналу. При додаванні модифікаторів цього не спостерігається. Поряд з чим проходить зростання аналітичного сигналу Купруму ~ в 1,6 разів. Ефективність БГСА та ІГСА практично

однакова, тому будь-який із модифікаторів може бути використаний при визначенні Купруму методом ЕТААС.

Другий етап дослідження полягав в розробці та апробації методик визначення Купруму в монокристалах ЛТВ. Для цього аналізований розчин, який одержаний при розкладі легованих Купрумом монокристалів ЛТВ безпосередньо дозували в графітову кювету (об'єм 10 мкл) і сюди ж додавали 10 мкл 0,01 М розчину модифікатору (ІГСА). Визначення Купруму проводили в зазначених вище умовах, включаючи перед стадією атомізації стадію пролізу при 500°C. Розрахунок концентрації Купруму в розчині проводили методом градувального графіка. Правильність методик перевірялась методом введено-знайдено. Розрахунок вмісту Купруму (y %) в монокристалах ЛТВ проводили за формулою:

$$X(\%) = \frac{C \times 25}{m} \times 100, \text{ де}$$

C – концентрація Купруму в досліджуваному розчині, мг/см³, 25 – об'єм досліджуваного розчину; m – наважка проби, мг.

Результати визначення Купруму в монокристалах ЛТВ представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Результати визначення Купруму в легованих монокристалах ЛТВ ($n=6$; $P=0,95$).

Проба	Знайдено Купрум, %, ($X \pm \epsilon_a$)	S_r
№ 1	0,0035±0,0002	0,0543
№ 2	0,0019±0,0001	0,0581
№ 3	0,0043±0,0002	0,0512
№ 4	0,0009±0,00005	0,0595
№ 5	0,0027±0,0002	0,0567
№ 6	0,0048±0,0002	0,0495
№ 7	0,0023±0,0001	0,0575
№ 8	0,0013±0,00008	0,0585
№ 9	0,0016±0,0001	0,0578
№ 10	0,0038±0,0002	0,0525

Примітка. Правильність методик перевіряли методом “введено-знайдено”

На основі одержаних результатів визначення Купруму в монокристалах ЛТВ, які леговані сполуками Купруму, знайдені закономірності щодо оптимальних концентраційних меж термолюмінесцентних властивостей цих монокристалів, пояснено механізм дії легуючої добавки. Всі відповідні звіти представлені в Український науково-технічний центр (УНТЦ).

Висновки

Вивчено вплив ацилгідрозонів саліцилового альдегіду як модифікаторів матриці на визначення Купруму методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Розроблені та апробовані нові методики визначення Купруму в легованих монокристалах тетраборату літію.

Література

1. M.Adachi, K.Nakazawa, A.Kawabata. SAW properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals and their applications to acousto-optic wave-guide modulators // *Ferroelectrics*. – 1997. – v. 195. – № 1-4. – P. 123-126.
2. J.Filipiak, A.Majchrowski, T.Lukasiewicz. Lithium tetraborate single crystals as a substrate for SAW devices // *Archives of Acoustics*. – 1994. – v. 19. – N1. – P. 131-135.
3. M.Takeuchi, H.Odagawa, M.Tanaka, K.Yamanouchi. Low-loss surface wave filter on natural single-phase unidirectional transducer orientations of a $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ substrate // *Jap. J. of Appl. Phys.* – 1997. – P. 1. –v. 36. –№ 5B. – P. 3091-3095.
4. J.G.Gualtieri, J.A.Kosinski, A.Ballato. Piezoelectric materials for acoustic wave applications // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and frequency Control*. – 1994. – v. 41. – № 1. – P. 53-59.
5. K.Otsuka, M.Funami, M.Ho, H.Katsuda. Design and evaluation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ surface acoustic wave filter // *Jap. J. of Appl. Phys.* – 1995. – P. 1. – v. 34. – № 5B. – P. 2646-2649.
6. A.S.Bhalla, Z.E.Cross, R.W.Whatmore. Pyroelectric and piezoelectric properties of lithium tetraborate single crystal // *Jap. J. of*

- Appl. Phys. – 1985. – Suppl. 2. – v. 24. – № 2. – P. 727-729.
7. A.Ballato, T.Dukaszek. Microwave acoustic material properties // *Microwave Journal*. – 1990. – v. 33. – № 5. – P. 105-114.
8. A.M.Sysoev, S.A.Parshikov, A.I.Zaitsev, A.V.Zamkov. Piezoelectric properties of glassceramic based on lithium tetraborate // *Ferroelectrics*. – 1996. –v. 186. – № 1-4. – P. 277-280.
9. Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б. Диэлектрические материалы для датчиков // 8-я Всес. конф. по росту кристаллов. Расш. тез. – Харьков. – 1992. – т. 3. – Ч. 1. – С. 172-173.
10. V.Petrov, F.Rotermund, F.Noack, R.Komatsu, T.Sugawara, S.Uda. Vacuum ultraviolet application $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: generation of 100 fs pulses down to 170 nm // *Jap. J. of Appl. Phys.* – 1998. – v. 84. – № 11. – P. 5587-5592.
11. R.Komatsu, T.Sugawara, N.Watanabe, S.Uda, V.Petrov. Growth and UV Nonlinear Properties of Optical Grade Lithium Tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Crystals // *Rewiev of Laser Engineering*. – 1999. – v. 27. – № 8. – P. 541-546.
12. R.Komatsu, T.Sugawara, K. Sassa, N.Sarukura, Z.Liu, S.Izumida, Y.Segawa, S.Uda, T.Fukuda, K.Yamanouchi. Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y₃Al₅O₁₂ lasers // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – v. 70. – № 26. – P. 3492-3494.
13. T.Sugawara, R.Komatsu, S.Uda. Linear and nonlinear optical properties of lithium tetraborate // *Solid State Communications*. – 1998. – v. 107. – № 5. – P. 233-237.
14. K.Mahesh, P.S.Weng, C.Furetta. Thermoluminescence in solids and its applications. – Ashford, England: Nuclear Technology Publishing. – 1989. – 306 p.
15. C.Furetta, P.S.Weng. Operation Thermoluminescence Dosimetr. – London: World scientific. – 1998. – 250 p.
16. W.S.McKeewer, M.Moscovitch, P.D.Townsend. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. – Ashford, England: Nuclear Technology Publishing. – 1995.
17. B.M.Hunda, T.V.Hunda, P.P.Puga, A.M.Solomon, V.M.Holovey, G.D.Puga. Concentration and temperature dependence of luminescence for the copper-doped lithium tetraborate single crystals // *J. Of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 1999. – v. 1. – № 4. – P. 49-56.
18. Алексеев А.А., Андреев В.В., Бадовский В.П. и др. Вопросы дозиметрии и радиационной безопасности на АЭС. – Славутич: Укратомиздат. – 1998. – 406 с.
19. B.M.Hunda, P.P.Puga, A.M.Solomon, V.M.Holovey. Thermostimulated luminescence and the temperature dependence of X-ray luminescence of the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2000. – v. 3. – № 2. – P. 227-232.
20. Б.М.Гунда, П.П.Пуга, А.М.Соломон, В.М.Головей, Г.Д.Пуга. Вплив концентрації міді на термостимульовану люмінесценцію монокристалів тетраборату літію // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. – 1999. – № 4. – С.127-130.
21. V.N.Baumer, L.A.Grin, M.F.Dubovik, A.V.Tolmachev. Thermostimulated luminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ crystals // *Functional materials*. – 1999. – v. 6. – № 1. – P. 154-156.
22. M.F.Dubovik, A.V.Tolmachev, L.A.Grin', E.F.Dolzhenkova, M.V.Dobrotvorskaya. Luminescence and radiation-induced defects in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ single crystals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2000. – v. 3. – № 3. – P. 420-422.
23. M.F.Dubovik, A.N.Shekhovtsov, L.A.Grin', T.S.Teplitskaya, A.V.Tolmachev. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals doped with Eu and Cu: electrophysical properties and structure // *Proc. of 1998 IEEE Int. Freq. Control Symp. – Pasadena, USA*. – 1998. – P. 766-769.
24. V.M.Holovey, B.M.Hunda, A.M.Solomon, P.P.Puga. Production of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ single crystals and study of their thermoluminescent properties // In: *Int. Workshop "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics (LOD'2001)"*. – Kyiv, Ukraine. – 2001. – P. 53.
25. Б.В.Гринёв, Е.Ф.Долженкова, М.Ф.Дубовик, Т.И.Коршикова, А.В.Толмачёв, А.Н.Шеховцов. Монокристаллы щёлочных и редкоземельных боратов – новый класс сцинтилляционных материалов // В кн.: *Функциональные материалы для науки и*

- техники. – Харьков: Институт монокристаллов. – 2001. – С. 48-75.
26. Volynsky A.V., Krivan V. // J. Anal. At. Spectrom. – 1997. – v. 22. – P. 333.
27. Игнатова С.Н., Волынский А.Б. // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 11. – С. 1158-1162.
28. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю., Мишанич Н.І. Визначення Купруму в розсолах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2002. – Вип. 7. – С. 94-97.
29. Инструкция по применению Государственных стандартных образцов растворов металлов и неметаллов. – Одесса: СКТБ ФХИ АН Украины, 1991. – 4 с.
30. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. Визначення Кадмію, Плюмбуму, Купруму та Мангану в харчових продуктах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії // Укр. хім. журн. – 2003. – т. 69, № 7. – С. 51-54.
31. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.І., Сливка М.В. Атомно-абсорбционное определение меди в морской воде и природных рассолах // Химия и технология воды. – 2004. – т. 26, № 6. – С. 567-573.
32. Алемасова А.С. Високотемпературні процеси перетворення комплексоутворювачів та комплексів металів в атомно-абсорбційному аналізі // Автореферат дис. на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук. – Дніпропетровськ, 2000. – 33 с.

THE DETERMINATION OF COPPER AS ADDITION IN SINGLE CRYSTALS OF LITHIUM TETRABORATE BY ATOMIC-ABSORPTIONS SPECTROMETRY

O.Yu. Sukhareva, S.N. Sukharev, T.S. Ryvak

It was investigations of the influences of acylhydrazones of salicylaldehydes as matrixes modifiers on the determinations of copper by atomic-absorptions spectrometry. The developed and approbation a new procedure of determinations of copper in single crystals of lithium tetraborate has should.