

Вольтамперометрическое определение таллия в монокристаллах NaI:(Tl), CsI:(Tl) с повышенным содержанием допанта

Е.П. Кисиль, Л.И. Филиппович, В.В. Варченко, К.Н. Беликов

Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины,
пр. Ленина, 60, Харьков, Украина, 61001; e-mail: kisil@isc.kharkov.com

Поступила: 27 ноября 2014 г / Принята к публикации: 15 января 2015 г.

Разработана методика определения таллия, основанная на регистрации его катодных вольтамперограмм в ацетатно-аммонийном буферном растворе (pH 4.8) в присутствии комплексона III методом переменноточковой вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом клапанного типа в однокапельном режиме полярографирования. Найдены оптимальные условия, позволяющие надежно и быстро контролировать содержание таллия от $1 \cdot 10^{-3}$ до n мас. % в малых навесках монокристаллов NaI:(Tl), CsI:(Tl). Показано, что результаты анализа не содержат систематических погрешностей, а случайные погрешности характеризуются значениями относительного стандартного отклонения 0.02–0.04.

E.P. KISIL, L.I. PHILIPPOVICH, V.V. VARCHENKO, K.N. BELIKOV. VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF THALLIUM IN THE NaI:(Tl) AND CsI:(Tl) SINGLE CRYSTALS WITH INCREASED DOPANT CONTENT. The method of thallium determination based on recording of cathode voltammograms in acetate-ammonium buffer solution (pH 4.8) in the presence of complexone III was developed. Alternating current voltammetry with a valve-type stationary mercury electrode in a polarographic single-drop mode was used. The optimal conditions providing reliable and fast control of the thallium content from $1 \cdot 10^{-3}$ to n wt. % in the small weights of NaI:(Tl) and CsI:(Tl) single crystals were found. It was shown that the results of analysis did not contain systematic errors. The random errors were characterized by the values of relative standard deviation of 0.02–0.04.

Ключевые слова: таллий, монокристаллы NaI:(Tl), CsI:(Tl), классическая полярография, переменноточковая вольтамперометрия

Keywords: thallium, NaI:(Tl) and CsI:(Tl) single crystals, polarography, alternating current voltammetry

Благодаря совокупности уникальных свойств, кристаллы на основе галогенидов щелочных металлов, активированных таллием, являются наиболее востребованными сцинтилляционными материалами [1]. Оптимальным содержанием допанта считается $C_{\text{Tl}} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ мас. %. Среди многочисленных применений указанных кристаллов можно отметить физику высоких энергий, космические исследования, и, особенно, ядерную физику, где они успешно используются для идентификации частиц и легких ионов [2]. Для этих целей применяются кристаллы с повышенным содержанием таллия [3]. Установление предельной величины C_{Tl} , (без спиноидального распада твердого раствора, ухудшающего сцинтилляционные свойства кристалла [4]), требует надежного метода определения содержания таллия на уровне выше $n \cdot 10^{-1}$ мас. %. Для получения качественных кристаллов необходимо также строго

контролировать однородность распределения допанта по объему выращенных слитков. На практике C_{Tl} чаще всего контролируют по интенсивности поглощения в области А-полосы в ультрафиолетовой области спектра [5]. Этот метод оказался непригодным для кристаллов CsI:(Tl, NO_2^-) [6] из-за перекрытия полос поглощения указанных содопантов.

Классический полярографический метод с ртутным каплющим электродом (РКЭ) обладает достаточно высокой точностью определения Tl в характерном для указанных материалов диапазоне содержаний допанта [7], но характеризуется длительностью и трудоемкостью измерений. Совершенствование полярографической аппаратуры и электродных систем привело к созданию современных вариантов вольтамперометрии (ВА) – более чувствительных, экспрессных и менее трудоемких, чем классическая полярография [8].

Цель настоящей работы состояла в разработке экспрессной методики определения таллия в расширенном диапазоне содержаний в монокристаллах на основе йодидов щелочных металлов с помощью современного метода: переменного-токовой вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом капанного типа (РЭКТ) [9].

Экспериментальная часть

Для проведения вольтамперометрических исследований использовали образцы кристаллов $\text{NaI}:(\text{TI})$, $\text{CsI}:(\text{TI})$ и $\text{CsI}:(\text{TI}, \text{NO}_3^-)$, выращенных в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины.

Ключевой стадией пробоподготовки к полярографическому анализу являлось количественное переведение допанта (йодида таллия (I)) из образца кристалла в полярографируемый раствор. Йодид таллия (I) относится к малорастворимым в воде соединениям. Его растворение может осуществляться за счет взаимодействия с йод-йодидной средой, образующейся при слабом нагревании системы $\text{TII} - \text{H}_2\text{O}$ и добавлении концентрированной азотной кислоты [10].

При оценке однородности распределения таллия в крупногабаритных кристаллах $\text{NaI}:(\text{TI})$ для усреднения навески рациональным было использование навесок анализируемых кристаллов большой массы. Методика подготовки проб к классическому полярографическому анализу [7] включала растворение навески анализируемых йодидов (массой 10.0 г) в воде при нагревании с концентрированной азотной кислотой; охлаждение полученного раствора и переведение его в колбу вместимостью 100 cm^3 с последующим отбором аликвот (объемом 10 cm^3); разложение отобранной аликвоты концентрированной азотной кислотой; обработку полученного сухого остатка серной кислотой, растворение сухого остатка в воде. В результате такого взаимодействия могло появляться небольшое количество $\text{TI}(\text{III})$, который после введения раствора аммиака (для создания фоновой электролита) способен выпадать в виде труднорастворимого гидроксида таллия (III). Для предотвращения потерь определяемого элемента при определении общего содержания таллия необходимо было переведение всех его форм в одну полярографически активную форму – $\text{TI}(\text{I})$ путем восстановления $\text{TI}(\text{III})$ до $\text{TI}(\text{I})$ сульфитом натрия.

Пробоподготовка образцов кристаллов для переменного-токовых измерений была менее трудоемкой и осуществлялась следующим образом: образец кристалла массой от 1.0 до 0.01 г помещали в стакан из термостойкого стекла, приливали 20 cm^3 воды, нагревали до 70–80 °С, добавляли концентрированную азотную кислоту

и выдерживали при этой температуре до полного растворения осадка йодида таллия, а затем нагревали до удаления паров йода. Сухой остаток растворяли в 2 cm^3 раствора серной кислоты (1:1), нагревали до полного удаления белых паров. После охлаждения его растворяли в достаточной кислой среде, исключающей образование $\text{TI}(\text{OH})_3$, – ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH 4.8 (состава: 0.82 М уксусной кислоты, 1.15 М аммиака), и разбавляли до 25 cm^3 тем же буферным раствором. Полученный раствор переводили в электролизер и добавляли 0.05 г комплексона III. Все использованные в работе реагенты были квалификации «ос.ч.» или «х.ч.».

Токи восстановления таллия (I) регистрировали в первом варианте с помощью полярографа LP-7 (Чехия) в двухэлектродной системе при линейной развертке потенциала от –0.25 до –0.75 В (отн. нас. каломельного электрода) в постоянно-токовом режиме в аммиачном растворе, содержащем 0.01 мас. % желатина, который подавляет максимумы на полярограммах; во втором – с помощью специализированного полярографа типа ПЛС (ПО «Измеритель», г. Гомель, Беларусь), используя трехэлектродную систему в ацетатно-аммонийном буферном растворе (pH 4.8), содержащем комплексон III, при развертке потенциала от –0.2 до –0.8 В (отн. хлоридсеребряного (Ag/AgCl) электрода (типа ЭВЛ-1М4), с платиновым вспомогательным электродом методом переменного-токовой ВА с прямоугольной формой поляризующего напряжения и режиме полярографирования «Однокапельный».

Вольтамперограммы регистрировали при комнатной температуре. Растворенный кислород удаляли из анализируемых растворов путем барботирования очищенным азотом в течение 15 мин.

Результаты и их обсуждение

Для определения элементов, имеющих обратимый характер электродных процессов, наиболее эффективно использование переменного-токовой ВА [11], обладающей в этом случае лучшей разрешающей способностью и более высокой чувствительностью определения, чем классическая полярография.

Известно, что таллий (I) обратимо восстанавливается на ртутном каплюющем электроде в кислых, нейтральных, щелочных и аммиачных растворах, в присутствии оксалатов, тартратов, цитратов и др. комплексообразователей [12]. Поэтому представляло интерес изучение электрохимического поведения таллия в указанных фоновых электролитах методом переменного-токовой ВА со стационарным ртутным электродом. Для исследований был выбран ацетатно-аммонийный буферный раствор, который выгодно отличался от остальных, ранее изученных нами

[13]. Значение pH 4.8 было оптимальным для маскирования комплексоном III ионов тяжелых металлов, мешающих определению таллия из-за близости их потенциалов.

Для выяснения характера электродного процесса были получены циклические переменнотокковые вольтамперограммы таллия на РЭКТ в указанном фоновом электролите (рис. 1).

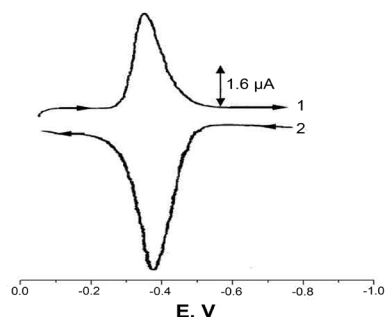


Рис. 1. Циклические переменнотокковые вольтамперограммы $2 \cdot 10^{-5}$ М таллия в ацетатно-аммонийном буферном растворе (pH 4.8) в присутствии комплексона III.

Кривая 1 этого рисунка характеризует процесс катодного восстановления $Tl(I)$, а кривая 2 – процесс анодного окисления Tl^0 . Из рис. 1 видно, что значения потенциалов катодного (-0.42 В) и анодного (-0.38 В) пиков таллия близки. Величина их разности не превышает теоретически рассчитанную величину (0.057 В), что может свидетельствовать об обратимости изучаемого электродного процесса.

Повторяемость аналитического сигнала при использовании РЭКТ – пиков восстановления $Tl(I)$ ($S_r = 0.03 \dots 0.008$ для $C_{Tl} = 1 \cdot 10^{-7} \dots 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) и обычного РКЭ – волн восстановления $Tl(I)$ ($S_r = 0.005 \dots 0.008$ для $C_{Tl} = 1 \cdot 10^{-5} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, соответственно) была удовлетворительной для обоих электродов в области средних концентраций таллия, но использование РЭКТ в однокпельном режиме (благодаря регистрации вольтамперограммы на одной ртутной капле) привело к сокращению времени анализа, уменьшению его трудоемкости и экономии электродного материала.

Варьирование параметров поляризации электрода (время формирования ртутной капли $t_{в.к.} = 100 \dots 350$ мс, время задержки развертки потенциала $t_z = 1 \dots 10$ с, начальный потенциал $E_0 = -1.25 \dots -0.5$ В отн. Ag/AgCl эл.) и регистрации вольтамперограмм (амплитуда переменного напряжения $E_m = -5 \dots -25$ мВ, направление и скорость развертки потенциала $V_p = 2 \dots 20$ мВ/с и др.) позволило установить оптимальные условия определения таллия.

На рис. 2 приведены градуировочные кривые таллия, полученные в оптимальных условиях измерения при катодной (кривая 1) и анодной

(кривая 2) развертках потенциала.

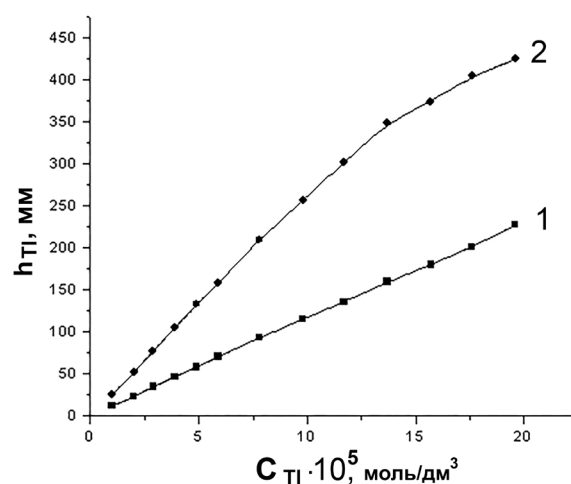


Рис. 2. Градуировочные графики для катодной (1) и анодной (2) разверток потенциала, полученных при определении таллия в ацетатно-аммонийном буферном растворе (pH 4,8) в присутствии комплексона III методом переменнотокковой вольтамперометрии. Условия измерения: режим полярографирования «Однокпельный»; $t_{в.к.} = 100$ мс; $t_z = 10$ с; $E_m = -10$ мВ; $\Delta E = \pm 0.6$ В; $V_p = 10$ мВ/с; масштаб регистрации тока (мВ/см): $M_x = 200$; $M_y = 2$; $E_0 = -0.2$ В (1); -0.8 В (2)

Из данных рис. 2, кр. 2, видно, что высота пика окисления таллия прямо пропорциональна концентрации в интервале от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. При более высокой концентрации прямолинейность нарушалась, что может быть связано с насыщением поверхности ртутного электрода электрохимически осажденным таллием. Область прямой пропорциональности градуировочного графика может быть расширена за счет использования катодной развертки потенциала в однокпельном режиме полярографирования (данные рис. 2, кр. 1).

Зависимость величины тока пика восстановления $Tl(I)$ (I_c , мкА) от его концентрации (C_{Tl} , моль/дм³) в интервале от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ описывалась уравнением: $I_c = (18.0 \pm 0.1) \cdot C_{Tl} \cdot 10^5$, при $N = 13$, где N – число пар точек, взятых для расчета параметров линейной регрессии по методу наименьших квадратов. При этом каждая точка рассчитана из 3-х параллельных измерений. Высокое значение коэффициента корреляции ($r^2 = 0.9990$) указывало на правильность выбора линейной модели аппроксимации; свободный член незначимо отличался от нуля.

Определение Tl проводили методом добавок с использованием стандартных растворов, которые были приготовлены на основе стандартного раствора ионов таллия с концентрацией

1.0 мг/см³ и бидистиллированной воды. Метрологические характеристики разработанной методики указывают на высокую сходимости и точность результатов анализа, не уступают критериям классической полярографии (табл. 1).

Проверка правильности результатов определения таллия была проведена по схеме

«введено-найден» (известное количество таллия вводили в навеску анализируемого кристалла до ее разложения). Результаты проверки, проведенной на образцах CsI:(Tl, NO₃⁻), различающихся по уровню содержания в них таллия, представлены в табл. 2.

Таблица 1. Метрологические характеристики методик определения таллия в монокристаллах на основе йодидов щелочных металлов

Метод	Масса навески, г	<i>n</i>	\bar{X} , мас. %	<i>S_r</i>	<i>C_{lim}</i> , мас. %
Классическая полярография, РКЭ	1.00	65	3.0·10 ⁻³	0.08	5·10 ⁻³
"_"	"_"	>100	7.5·10 ⁻²	0.02	
"_"	"_"	55	7.5·10 ⁻¹	0.02	
"_"	"_"	28	3.00	0.02	
Переменно-токовая вольтамперометрия, РЭКТ	0.25	5	4.0·10 ⁻³	0.04	1·10 ⁻⁴
"_"	0.05	7	2.1·10 ⁻²	0.02	
"_"	0.01	15	5.7·10 ⁻¹	0.03	
"_"	"_"	5	1.81	0.03	

Таблица 2. Результаты вольтамперометрического определения таллия в монокристаллах CsI:(Tl, NO₃⁻) (*n*=4, *P*=0.95, *t_{tabl}*=3.18)

№ образца	Введено Tl, мас. %	Найдено Tl, мас. %	<i>S_r</i>	<i>t_{calc}</i>
№3 - низ	—	(1.32 ± 0.09)·10 ⁻²	3.0·10 ⁻³	0.08
	1.4·10 ⁻²	(2.7 ± 0.1)·10 ⁻²	0.03	0.02
№3 - верх	—	(2.0 ± 0.1)·10 ⁻¹	0.03	—
	1.2·10 ⁻¹	(3.2 ± 0.2)·10 ⁻¹	0.03	1.63
№12- верх	—	(7.5 ± 0.6)·10 ⁻¹	0.04	—
	12.3·10 ⁻¹	(19.3 ± 1)·10 ⁻¹	0.04	0.85
№10 - низ	—	(2.33 ± 0.07)	0.02	—
	1.42	(3.74 ± 0.06)	0.02	0.71

Эти данные подтверждают незначимость систематических погрешностей, рассчитанных по *t*-критерию [14], что свидетельствуют об отсутствии влияния легирующих добавок NO₃⁻-ионов на результаты определения таллия в анализируемых кристаллах. Случайные погрешности определения таллия характеризуются значениями относительного стандартного отклонения *S_r* = 0.02–0.04.

Известно, что не только уровень содержания и распределение допанта, но и его валентное состояние, определяет свойства многих функциональных материалов [15]. Полярографический метод имеет принципиальные возможности определения различных валентных форм существования таллия (speciation analysis) [16]. Однако, влияние разновалентных форм таллия на свойства кристаллов йодидов щелочных

металлов, допированных таллием, в доступной нам литературе не обсуждалось. Возможно, это связано с тем, что восстановительная среда (йодидная матрица NaI, CsI) не способствует образованию Tl(III) в таких кристаллах.

Что касается предлагаемого варианта пробоподготовки, то он оптимальным образом подходит для количественного переведения допанта (TII) в полярографируемый раствор, но из-за изменения степени окисления таллия не может быть использован для вещественного анализа, т. к. не обеспечивает адекватность валентных форм в растворе исследуемой пробы и в исходном кристалле.

В настоящей статье решена более скромная (хотя не менее важная для материаловедения) задача определения общего содержания таллия. Поскольку коэффициенты распределения

таллия в изученных кристаллах существенно отличаются от единицы, концентрация допанта вдоль направления роста кристалла, а иногда и вдоль его радиуса, может значительно меняться. Разработанная методика позволила обеспечить быстрый и надежный контроль градиента концентраций таллия в изученных монокристаллах и оптимизировать технологию выращивания монокристаллов NaI:(TI), CsI:(TI) с повышенным содержанием допанта.

Заключение

На основании проведенных исследований разработана вольтамперометрическая методика определения допанта таллия в сцинтилляционных монокристаллах на основе иодидов щелочных металлов. Методика предусматривает кислотно-окисляющее разложение образца кристалла при нагревании концентрированными азотной и

серной кислотами, и растворение сухого остатка в фоновом электролите: ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH 4.8. Регистрация катодных вольтамперограмм таллия при линейной развертке потенциала проводилась в интервале $-0.2...-0.8$ В в указанном фоновом электролите в присутствии комплексона III в однокпельном режиме полярографирования методом переменноточковой вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом клапанного типа.

Оптимизация пробоподготовки, достаточная чувствительность определения, удовлетворительные метрологические характеристики предлагаемой методики, позволяют надежно и быстро контролировать содержание таллия (на уровне $1 \cdot 10^{-3} \dots n \cdot \text{мас. \%}$) даже в малых навесках монокристаллов CsI:(TI, NO_3^-) с повышенным содержанием таллия.

Литература

1. Globus M., Grinyov B., Kim J.K. Inorganic Scintillators for modern and traditional applications, Kharkov: Institute for Single Crystals, 2005. P. 583.
2. Parlog M., Borderie B., Rivet M.F. et al. Response of CsI:TI Scintillators over a large range in energy and atomic number of ions. Part II: calibration and identification in the INDRA array. NIMA. 2002, A482(3-4), 693-706.
3. Quaranta A., Gramegna F., Kravchuk V., Scian C. Radiation damage mechanism in CsI:TI studied by ion beam induced luminescence. NIMB. 2008, B266(12-13), 2723-2728.
4. Trefilova L. N., Kudin A. M., Kovaleva L. V., Zaslavsky B. G., Zosim D. I., Bondarenko S. K. Concentration dependence of the light yield and energy resolution of NaI:TI and CsI:TI crystals excited by gamma, soft X-rays and alpha particles. NIMA. 2002, A486(1-2), 474-481.
5. Смольская Л.П.; Иванов Н.А.; Хулугуров В.М. Способ создания рабочей среды для твердотельных перестраиваемых лазеров. Патент России № 2146726, 2003.
6. Гринев Б. В., Заславский Б. Г., Кудин А. М., Борошенко Ю. А., Митичкин А.И., Васецкий С.И., Диденко А.В. Радиационная стойкость и послесвечение кристаллов CsI:TI, дополнительно легированных ионами NO_2^- . *Оптический журнал*. 2009, 76(6), 63-67.
7. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: «Институт монокристаллов», 2005. С. 352.
8. Электроаналитические методы. Теория и практика. Под ред. Ф. Шульца. Пер. с англ. Москва: БИНОМ. ЛЗ, 2006. С. 326.
9. Салихджанова Р.М.-Ф., Гинзбург Г.И. Полярографы и их эксплуатация в практическом анализе и исследованиях. Москва: Химия, 1988. С. 186.
10. Babich G.A., Kisil E.P., Philippovich L.I. The study of kinetics of thallium iodide dissolution in sodium iodide solutions under production conditions. *Functional Materials*. 2006, 13(1), 139-143.
11. Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихджанова Р.М.-Ф. Вольтамперометрия переменного тока. Серия «Методы аналитической химии». Москва: Химия, 1985. С. 264.
12. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Москва: Госхимиздат, 1959. С. 772.
13. Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Салихджанова Р.М.-Ф. Метрологические аспекты многоэлементной инверсионно-вольтамперометрической методики анализа. *Журн. аналит. химии*. 1996, 51(5), 480-485.
14. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. Москва: Мир, 1994. С. 268.
15. Бланк А.Б., Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Филиппович Л.И., Панталер Р.П. Вещественный анализ в диагностике функциональных материалов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2004, 4, 13-20.
16. Ciszewski A. Determination of thallic and thalious ions by differential pulse anodic stripping voltammetry without preliminary separation. *Talanta*. 1990, 37(10), 995-999.