

Билевич Ольга Викторовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА ЭЛЕМЕНТНОГО
СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Нижний Новгород
2007**

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
В.М. Степанов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Л.Г. Пахомов
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник
В.И. Родченков

Ведущая организация: Институт химии высокочистых веществ РАН

Защита состоится "15" мая 2007г. в 10 часов

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в
Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу:
(603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан "2" апреля 2007г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
профессор, доктор химических наук

Е.В. Сулейманов

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Изучение закономерностей образования химического состава природных и техногенных объектов – фундаментальная научная и прикладная проблема. Важной составляющей является задача описания формирования состава высокочистых веществ.

Примесный состав высокочистых веществ является основным критерием их применения. Требования к чистоте по различным группам примесей постоянно возрастают. Все более актуальной становится проблема определения содержания широкого круга различных групп примесей. Однако, нижние пределы обнаружения примесей часто отстают от достигнутого уровня чистоты. Кроме того, с уменьшением содержания возрастает погрешность аналитического определения, т.о. данные современных методов анализа несут не полную информацию о примесном составе вещества. В связи со сказанным вызывает интерес изучение закономерностей формирования примесного состава высокочистых веществ, имеющее целью получить более полную информацию о содержании примесей по тем данным, которые известны из анализа. Системное описание элементного состава объектов в принципиальном аспекте связано с наличием адекватной модели физико-химической картины формирования исследуемого состава.

В работе предложен химико-термодинамический подход, описывающий различные этапы изменения состава естественных и искусственных сред. Исследуемые объекты - открытые термодинамические системы. Для таких образований состав не постоянен и определяется как функция параметров среды. Получена функциональная зависимость суммарной распространенности элементов данного периода от его номера. Коэффициенты найденной зависимости определены на основе вычислений по неполным массивам экспериментальных данных. Разработан метод оценки общей суммарной концентрации элементов - примесей в образцах простых высокочистых веществ. Результаты расчетов позволяют расширить представление о полноте и точности приводимых в аналитическом паспорте содержаний компонентов.

Предлагаемый подход качественно отличается как от представленных ранее теоретико-вероятностных методов, где функция распределения задает вероятность появления величин содержаний примесей в той или иной области, так и от эмпирически установленных методов, в которых не определен физический смысл коэффициентов, связывающих распространенность с зарядом ядра.

Цель работы

- Изучить данные об элементном составе различных объектов окружающей среды для выявления гипотезы об универсальном характере вида функциональной взаимосвязи распространенности элементов от заряда ядра.

- Разработать термодинамическое описание процесса образования элементного состава природных и техногенных объектов.

- Интерпретировать физико-химический смысл параметров модели, описывающей образование элементного состава.

- Создать метод, позволяющий рассчитать суммарную концентрацию элементов - примесей, принадлежащих как к определенному периоду, так и всех элементов в целом в образцах высокочистых веществ по неполным экспериментальным данным.

Научная новизна

Проведен статистический анализ массивов данных по элементному составу природных и техногенных объектов. Сделан вывод о том, что данные по природным объектам являются достаточно полными и точными для реализации поставленных целей.

Впервые предложено химико-термодинамическое описание процесса образования элементного состава природных и, как следствие, техногенных объектов.

Разработан новый метод, позволяющий рассчитать суммарную концентрацию примесей – элементов, принадлежащих как к определенному периоду, так и всех элементов в совокупности в образцах высокочистых веществ по неполным данным состава.

Практическая значимость работы

Предложена химико-термодинамическая модель формирования примесного состава объектов окружающей среды. На основании этой модели разработан метод расчета суммарной концентрации примесей в простых высокочистых веществах, позволяющий оценивать не только интегральный показатель суммарной концентрации примесей, но и концентрации примесей относящихся к определенному периоду периодической системы Д.И. Менделеева.

Предложенный подход используется в лабораторной работе «Методика расчета суммарной концентрации примесей в высокочистых объектах» в курсе «Техническая термодинамика и теплотехника», читаемого в Нижегородском Государственном Университете им. Н.И. Лобачевского.

На защиту выносятся

1. Результаты анализа ранее известных в литературе моделей, описывающих формирование примесного состава.
2. Химико-термодинамическая модель формирования примесного состава объектов окружающей среды.
3. Метод оценки суммарной концентрации примесей в простых высокочистых веществах.

Апробация работы и публикации

Основные результаты были представлены на XII международной конференции "Высокочистые вещества и материалы получение, анализ, применение" (Н. Новгород 2004 г.), IX Нижегородской сессии молодых ученых (г. Дзержинск "Голубая Ока", 2004 г.), XV международной конференции по химической термодинамике (г. Москва, 2005 г.), III школе молодых ученых, Институт химии высокочистых веществ РАН (Н. Новгород 2004 г.), на Межвузовской научно-практической конференции «Человек. Природа. Общество» (Н. Новгород, 2006 г.). Диссертация обсуждалась на совместном заседании семинара ИХВВ РАН «Химия высокочистых веществ» и кафедры неорганической химии Нижегородского Государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

По материалам диссертационной работы было опубликовано 13 работ в виде статей и тезисов. Из них статья в журнале «Университетский вестник» (серия Химия), статья в журнале «Неорганические материалы» и 3 статьи в сборнике «Ученые записки Волго-Вятского отделения Международной Славянской академии (ВВО МСА)», г. Н.Новгород.

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 190 страницах машинописного текста, включает 94 рисунка, 75 таблиц и 1 приложение. Список цитируемой литературы содержит 107 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практической значимость работы.

В первой главе, являющейся аналитическим литературным обзором, излагаются результаты изучения состава большого ряда объектов окружающей среды. Рассматриваются массивы данных о концентрационном составе природных и техногенных объектов. В качестве техногенных объектов выбрана группа простых высокочистых веществ, входящих в состав образцов Всероссийской выставки коллекции высокочистых веществ.

Получение высокочистых веществ связано с контролем степени чистоты. Используемые экспериментальные методы для определения интегральной величины - степени чистоты образца (электросопротивление металлов, теплопроводность, температура плавления кристаллов и т.д.) не дали ожидаемых результатов, вследствие зависимости этой величины не только от состава, но и от совершенства кристаллической структуры образца, наличие в нем примесей в виде включений, химической формы примесей. Прогрессивные многоэлементные методы анализа с низкими пределами обнаружения используются для оценки примесного состава образца, но не могут дать достоверную оценку содержанию всех возможных примесей.

Для получения количественных оценок степени представительности, полноты и точности экспериментальных данных по примесному составу используются методы порядковой статистики, в рамках которых проводится сопоставление экспериментальных данных с интегральной и дифференциальной видами функции распределения. Для изучения функциональной зависимости между распространенностью элемента и зарядом ядра необходимы большие массивы данных. Здесь рационально использовать известные в литературе и хорошо изученные массивы данных о составе природных объектов. Например, в составе таких объектов как каменные метеориты определено до 75 элементов.

Одним из способов выражения элементного состава природных объектов является распространенность. Распространенностью элементов называется число ядер данного элемента в веществе, приходящееся на определенное число ядер эталонного элемента, в качестве которого обычно выступает водород или кремний.

Согласно закону Гольдшмидта – Ферсмана, распространенность химических элементов определяется ядерными характеристиками и уменьшается с увеличением атомного номера (заряда ядра). Зависимости распространенности от заряда ядра для всех природных систем характеризуются сходными кривыми. На рис. 1 отображена взаимосвязь распространенности химических элементов с зарядом ядра на примере литосферы, концентрация выражена в единицах распространенности кремния ($[Si]=10^6$).

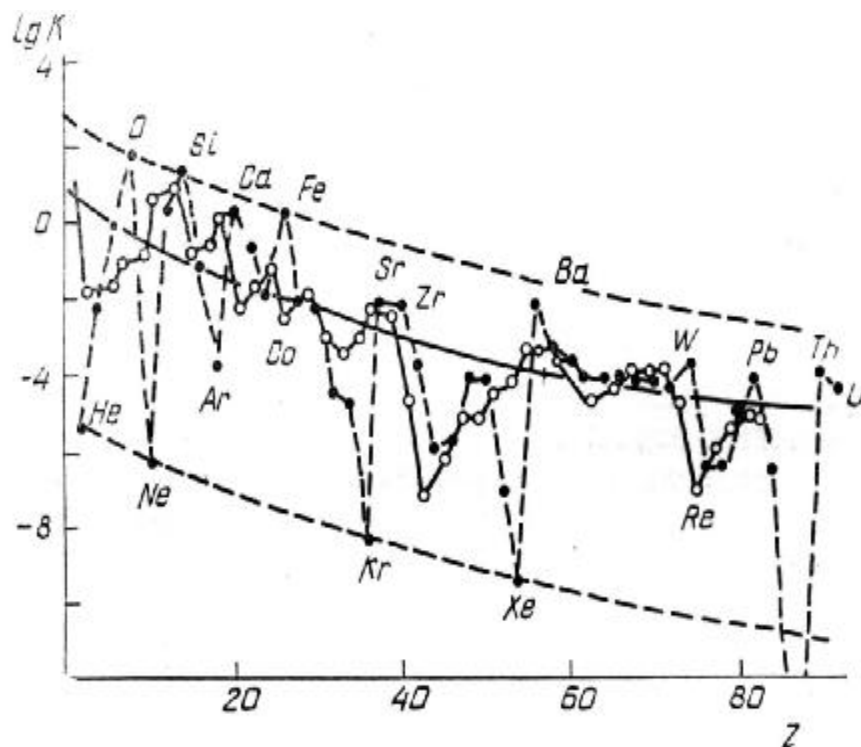


Рис. 1 Зависимость концентрации элементов от заряда ядра (на примере литосферы), где • - четные и ° - нечетные порядковые номера элементов в периодической системе Д.И. Менделеева

В работе [1] подчеркнута высокая значимость изучения явления распространенности химических элементов и рассматривается динамическое описание механизма образования химических элементов.

Большое количество накопленных данных о распространенности химических элементов в природных объектах нуждаются в систематизации [2,3]. Предпринимались попытки создания количественной и качественной классификаций химических элементов в соответствии с их распространенностью.

Одной из предлагаемых количественных закономерностей является феноменологическая модель [2]. Модель предполагает наличие функциональной связи в виде формального разложения в ряд теоретически неизвестной функции $\lg x = f(z)$. Данная зависимость определяется из экспериментальных данных - она близка к экспоненциальной. Т.о. разложение в ряд может быть ограничено небольшим числом членов

$$\lg x = a_0 + a_1 \lg z + \dots + a_n (\lg z)^n \quad (1)$$

где x – концентрация в *м.д.*; z – заряд ядра элемента; $a_0 \dots a_n$ – константы.

Применение формулы (1) с использованием различного числа членов (чаще всего ограничиваются линейным приближением), показало наличие интересных корреляционных зависимостей между концентрациями элементов определенных периодов и групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева [2]. Несмотря на безусловный практический интерес к чисто феноменологическим подходам, с теоретической точки зрения они мало удовлетворительны. Прежде всего – это не установленный физический смысл вида функции $f(z)$, что приводит к непониманию эмпирически выявленных связей между коэффициентами a_i .

Модель, предложенная в работе [4] предполагает взаимосвязь между распространенностью и характеристиками электронного строения атома, что не соответствует закону Гольдшмидта – Ферсмана из-за наличия всего лишь корреляционной связи между зарядом ядра и строением электронных оболочек атома.

В модели [5] предполагается, что формирование примесного состава природных объектов определяется теми же закономерностями, что и процесс формирования физико-химических свойств элементов, описываемый стохастической моделью, представляющей собой однородную цепь Маркова. Основная идея гипотезы заключается в том, совокупность концентраций примесей, присутствующих в природном объекте подчиняется некоторому вероятностному распределению. В логарифмическом масштабе это распределение близко к нормальному, поскольку логарифм концентрации линейно связан с химическим потенциалом, для величин которого, как показано, реализуется нормальное распределение. Недостатки этого подхода рассмотрены в 3-й главе диссертационной работы.

Обзор литературных данных показывает существование достаточно разных подходов к оценке концентрационного состава природных и техногенных объектов. Принципиальное отличие предлагаемого метода оценки примесного состава объектов состоит в том, что он основан как на эмпирически выявленной, так и на теоретически разработанной химико-термодинамической модели, описывающей

взаимосвязь между распространенностью химических элементов и зарядом ядра. Преимуществом метода является возможность обобщить, какие именно примеси, и в каком количестве формируют концентрационный состав объекта.

Во второй главе предлагается модель образования элементов, позволяющая установить связь их распространенности с зарядом ядер в полуфеноменологическом варианте. Предложен вид функции распределения описывающий состав природных и, как следствие, техногенных объектов. Техногенные объекты рассмотрены на примере простых высокочистых веществ. Приводится сравнение предлагаемой модели с уже существующими гипотезами, описывающими состав объектов окружающей среды.

Известно, что динамическая модель происхождения элементов в настоящее время не позволяет давать количественные оценки состава [1]. Синтез легких (водород, гелий), средних и тяжелых элементов должен рассматриваться поэтапно в различных структурах: газо-пылевых облаках, глобулах, планетарных туманностях, протозвездах, наконец, в различных типах звезд. Наиболее подробно этапы синтеза элементов в звездах представлены в схеме Л. Аллера [6]. К ответу на вопрос о количественном расчете их относительного содержания указанные подходы не привели.

Более продуктивным, хотя и не детальным, оказывается химико-термодинамический подход. Общие черты изучаемого механизма заключаются в том, что элементы создаются, разрушаются и опять создаются на разных этапах развития Вселенной. Несмотря на все тонкости и сложности последовательного механизма образования ядер, реализация результата – распределение ядер данного типа в случайном процессе “перемешивания”, должно описываться известными законами теории вероятности. Рассмотрим соответствующий вывод.

Пусть вероятность нахождения протона в некоторой “начальной” системе равна p , тогда вероятность нахождения нейтрона $q = 1-p$. Введем некоторую величину $r = (N-1)$, где N - номер периода в Периодической системе. Тогда число способов образования ядер, лежащих внутри интервалов между целыми значениями чисел r , определяется биномиальным распределением [6,7], т.е. нормированной дифференциальной функцией распределения

$$\rho_0(r) = C_n^r p^r (1-p)^{n-r} \quad (2)$$

Данное уравнение описывает распределение ядер элементов по их распространенности в системе объединяющихся - разъединяющихся нуклонов (“виртуальных” ядер элементов). Для поставленной задачи n – общее число различных в указанном масштабе частиц. Число элементов в Периодической системе около 100, тогда $r = 1, 2..5$, (т.е. $n=5$), C_n^r - число физически (но не комбинаторно) неразличимых объектов r -го типа. Исходя из соотношения числа нейтронов n_n и протонов n_p в сформировавшихся к настоящему времени элементах $n_n \sim 1,5n_p$, получаем $p \sim 0,4$. Функция (2) соответствует времени близкому к окончанию основных высокотемпературных ядерных процессов формирования элементов. Данное состояние вещества – плазменное, представляющее собой совокупность ядер элементов в облаке электронов.

Рассмотрим изменение вида “начального” распределения (2) с использованием представлений химической термодинамики. Предполагая установление локального химического равновесия между «начальными» и «конечными» (т.е. рассматриваемыми в настоящее время объектами), можно записать для предложенной модели упрощенную зависимость

$$\lg K_r = A\rho_0(r)+B \quad (3)$$

где K_r – кларк элемента в единицах распространенности атомов кремния. Первый коэффициент в данном уравнении при термическом равновесии будет определяться свойствами только начальной системы. Второй, учитывая условия механического равновесия, будет зависеть только от свойств конечной среды

На рис. 2. представлен пример, иллюстрирующий согласие рассчитанных по уравнению (3) и экспериментальных значений распространенности элементов в зависимости от $r=(N-1)$.

В диссертационной работе было проведено сравнение конкурирующих гипотез, описывающих состав объектов окружающей среды с предлагаемой химико-термодинамической моделью (3).

К ним относится - модель, предполагающая наличие экспоненциальной зависимости между распространенностью и зарядом ядра, т.е. $\lg K_r = A \exp(-B \cdot r)$. На рис. 2 приведено сопоставление экспоненциальной зависимости и химико-термодинамической модели на примере объекта Земная кора.

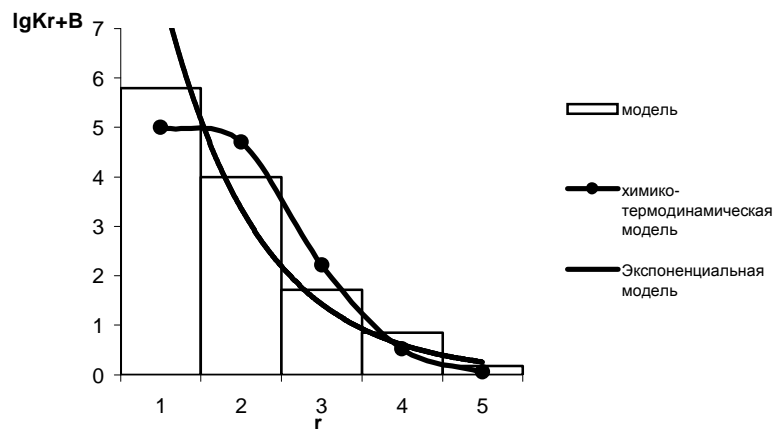


Рис. 2. Графическое сопоставление химико-термодинамической ($A= 14.6, B= 1.00$) и экспоненциальной моделей с экспериментальными данными для Земной коры.

При сопоставлении критериев Пирсона, рассчитанных параметров для химико-термодинамической и экспоненциальной моделей (0.8 и 1.2 соответственно). Видно, что зависимость (3) лучше описывает имеющиеся экспериментальные данные.

Имеются в литературе также предположения о равномерной распространенности химических элементов в объектах окружающей среды, что противоречит эмпирически выявленной закономерности. В феноменологической

модели [2], как отмечалось выше, коэффициенты a_i подобраны эмпирическим путем, а функция $f(z)$ не имеет установленного физического смысла. В модели [4], выявленная закономерность находит корреляционную связь между распространенностью и характеристиками электронных оболочек ядра.

Примером наиболее общей функциональной зависимости описывающей распространенность химических элементов является линейная «лямбда» - модель [2]. Математическое выражение для «лямбда» - модели следующее

$$\lg K = A + B |1,14 - \lg Z| \quad (4)$$

где A и B некоторые коэффициенты.

Данное уравнение предложено на основе экспериментальных данных [2]. На рис. 3 представлена реализация модели (4) на примере объекта - солнечная система.

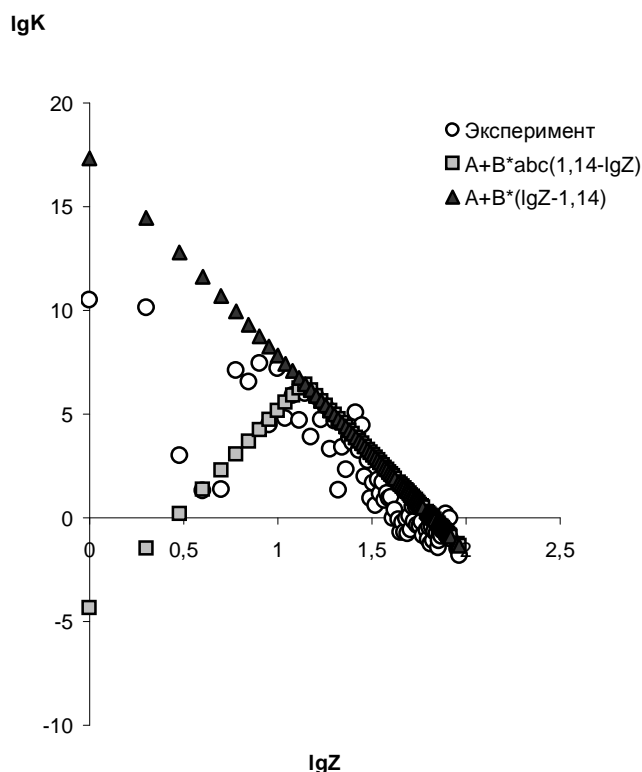


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных данных и «лямбда» -модели для Солнечной системы ($A = 6.5, B = -9$)

Для «лямбда»- модели установлена слабая корреляция между экспериментальными данными и предлагаемой теоретической зависимостью. Критерий Пирсона в данном случае равен 5, а в случае химико-термодинамической модели это значение σ^2 находится в интервале от 0.1 до 2.5 для различных систем.

Модель, предлагаемая в работе [5] предполагает, что воздействие на примеси в веществе, при формировании объекта живой или неживой природы определяется градиентами неидеальной части химического потенциала. Объект рассматривается

как предельно разбавленный раствор. Как известно, в предельно разбавленном растворе для любой примеси

$$\ln Cx = \sum x_i \quad (5)$$

где x_i – разность между изменением химического потенциала примеси при переходе из одной фазы вещества в другую.

Из уравнения (5) следует, что функция распределения микроэлементного состава различных объектов есть функция распределения Гаусса в координатах $\rho_0 - \lg x$.

На рис. 4 приведен пример описания состава объекта Земная кора с помощью модели предложенной в [5].

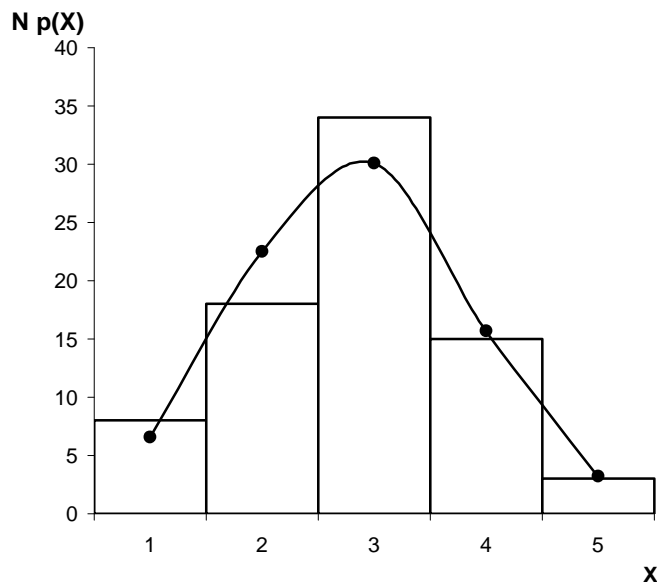


Рис. 4. Сопоставление экспериментальной гистограммы и теоретически рассчитанной функции распределения $\rho(X)$, где $X = -\lg x$ [5] для объекта Земная кора ($\chi^2 = 1.76$).

Достоинством модели является возможность исследования примесного состава объекта при наличии не достаточно полных и точных данных. Недостатком - отсутствие возможности даже качественной оценки: какие именно примеси (элементы) вносят вклад в процесс формирования общего состава объекта.

Описанные модели демонстрируют альтернативные подходы. В любом случае они дают описание состава в более общем виде, чем простая сводка для отдельных элементов.

Дальнейшим этапом работы является уточнение параметров модели (3).

Третья глава посвящена изучению параметров предлагаемой химико-термодинамической модели. Приведен анализ полноты и точности параметров p , A , B для всего массива рассмотренных систем.

Обсуждаются принципы группировки данных: стандартный в статистике подход – когда $r=z/z^*$ ($z^*=20$) и подход согласно периодам Периодической системы Д.И. Менделеева, позволяющий обобщенно учитывать физико-химические свойства элементов. Выявлено, что в результате использования разных подходов по группировке основной параметр модели p качественно не изменяется, что дает возможность использовать в равной мере и тот и другой вариант в зависимости от поставленной задачи.

Параметр p характеризует ядро элемента, а именно количественное соотношение числа протонов и нейтронов. Исходя из соотношения числа нейтронов n_n и протонов n_p в сформировавшихся к настоящему времени элементах $n_n=1,5n_p$, получаем $p = 0,4$.

Как следует из обработки результатов экспериментальных данных по примесному составу различных объектов для систем включающих большее количество легких элементов $p_0^l \sim 0,2$, тяжелых с $p_0^t \sim 0,7$. Это вполне согласуется с представлением о формировании элементов [4], т.к. первоначально образовывались легкие элементы, в более поздние периоды - тяжелые.

Комбинаторика соответствующего распределения элементов по вероятности их распространенности определяется формулой (2), где r - комбинаторная группа элементов «первичной» среды, объединенная для представительности статистики. Это может быть номер периода (за исключением первого, т.к. H и He летучие элементы, которые были потеряны большинством объектов). Таким образом, можно считать r – номер периода; p_0 – в уравнении (2) имеет смысл некоторого среднего значения между p_0^l, p_0^t .

В процессе «эволюции» элементов неравновесные нейтроны были «выброшены» из легких ядер (переход $A_0^l \rightarrow A$), и тогда, произошло численное изменение параметра p $0,2 \rightarrow 0,5$ ($p_0^l \rightarrow p_0^l$). У тяжелых ядер соответствующее изменение (переход $A_0^t \rightarrow A$) был противоположным $0,7 \rightarrow 0,4$ ($p_0^t \rightarrow p_0^t$). Значения конечных величин p взяты из эксперимента. Так как перераспределение нейтронов в ядрах элементов не приводит к изменению соотношения между числом различных зарядов ядер (т.е. изменению вида функции (2), то в конечном распределении фигурируют вероятности p_0). Это и объясняет данные, полученные из обработки эксперимента, где $p \in [0,1 \div 0,9]$ и прямыми экспериментальными результатами, где $p \in [0,4 \div 0,5]$.

Параметры A и B в химико-термодинамической модели зависят от свойств начального и конечного состояния образующихся систем соответственно.

Рассмотренный массив данных параметров p , A , B химико-термодинамической модели для различных групп природных и техногенных объектов включает в себя представление о 107 системах. Согласно требованиям порядковой статистики был проведен анализ представительности, полноты и точности массива данных. Для полноты полученных данных, найденные значения величин p , A , B расположенные в порядке их возрастания, должны ложиться на логистическую кривую. Это соответствует представлению о нормальном характере

распределения данных величин, что и представлено на рис. 5-7, где $F(y)=(C- \mu)/ \sigma$, где $C = p, A, B$, $y=k/k_{\max}$, k, k_{\max} –текущий и максимальный номер члена порядкового ряда, μ – математическое ожидание, σ - стандартное отклонение.

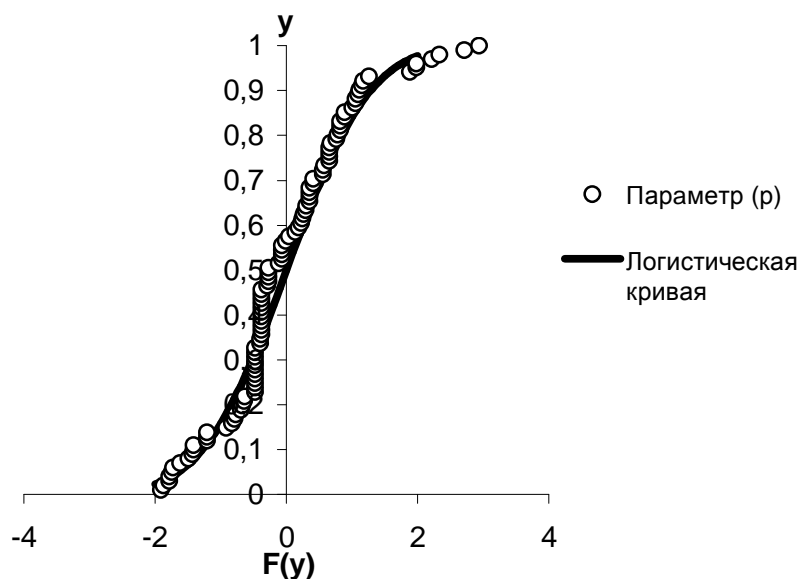


Рис. 5. Сравнение по методу порядковой статистики значений параметра p с логистической кривой.

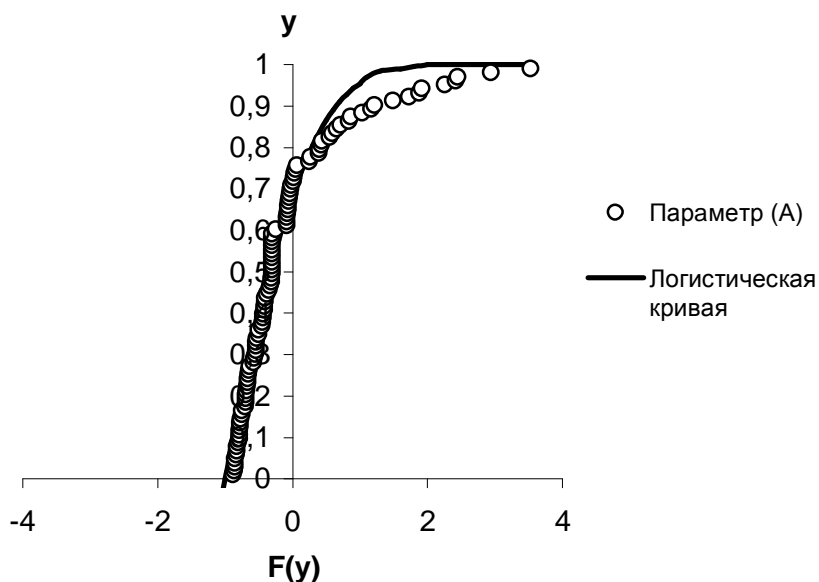


Рис. 6. Сравнение по методу порядковой статистики значений параметра A с логистической кривой.

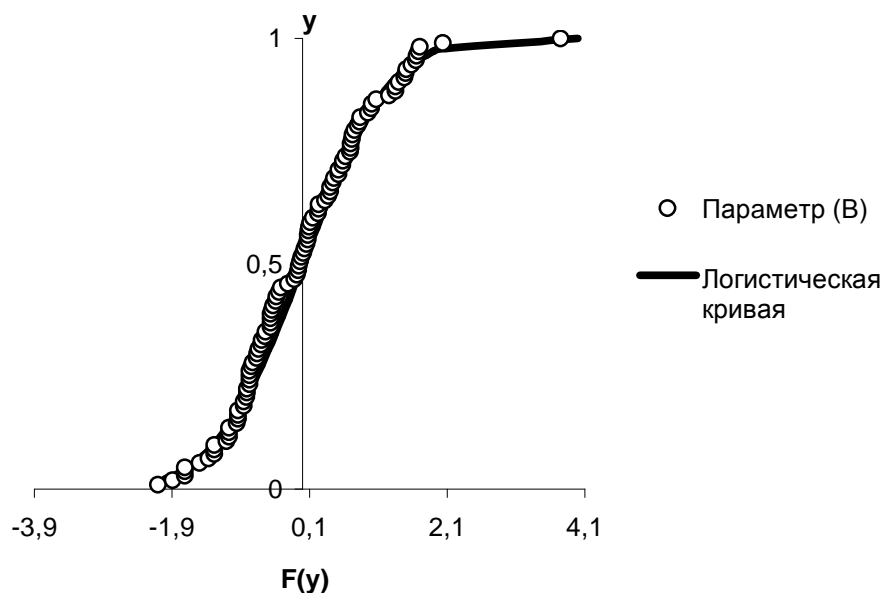


Рис. 7. Сравнение по методу порядковой статистики значений параметра B с логистической кривой.

На рис. 5-7 отмечено хорошее качественное согласие экспериментальных данных с теоретически рассчитанными логистическими кривыми, что говорит о представительности и полноте исследованных массивов данных.

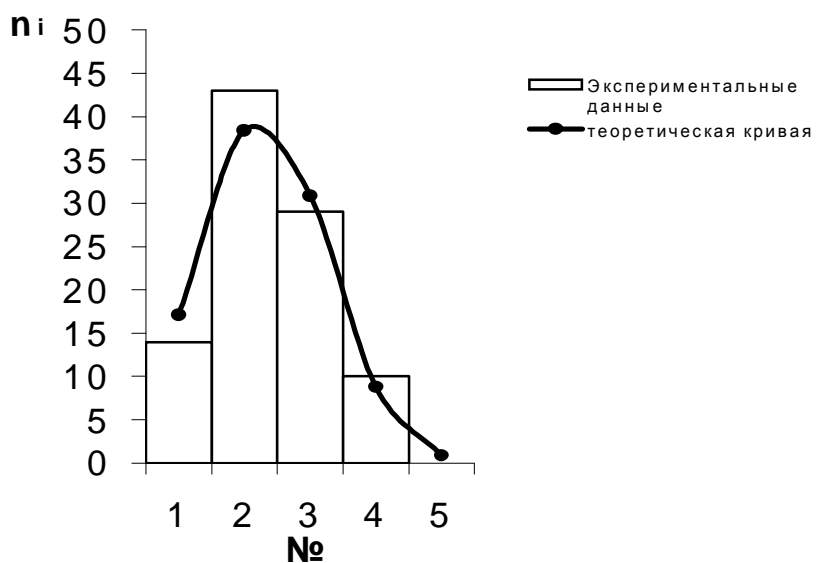


Рис. 8. Проверка гипотезы нормального распределения значений параметра p ($\chi^2=2.28$).

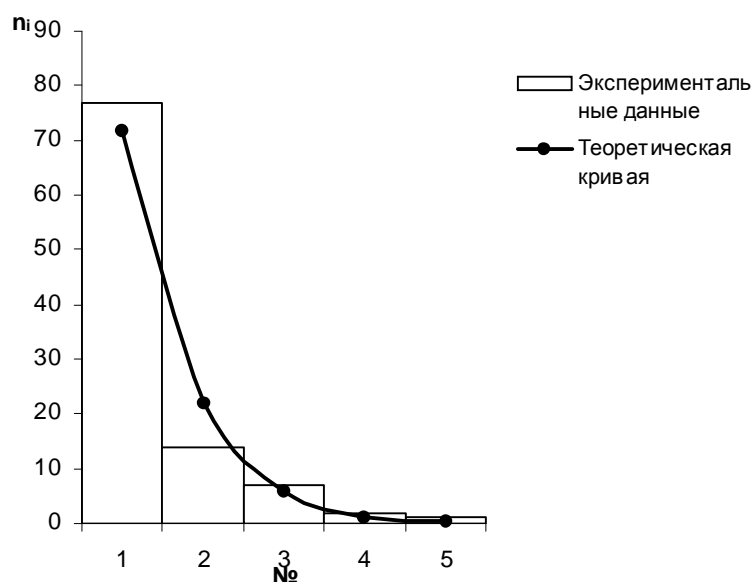


Рис. 9. Проверка гипотезы нормального распределения значений параметра А ($\chi^2=4.08$).

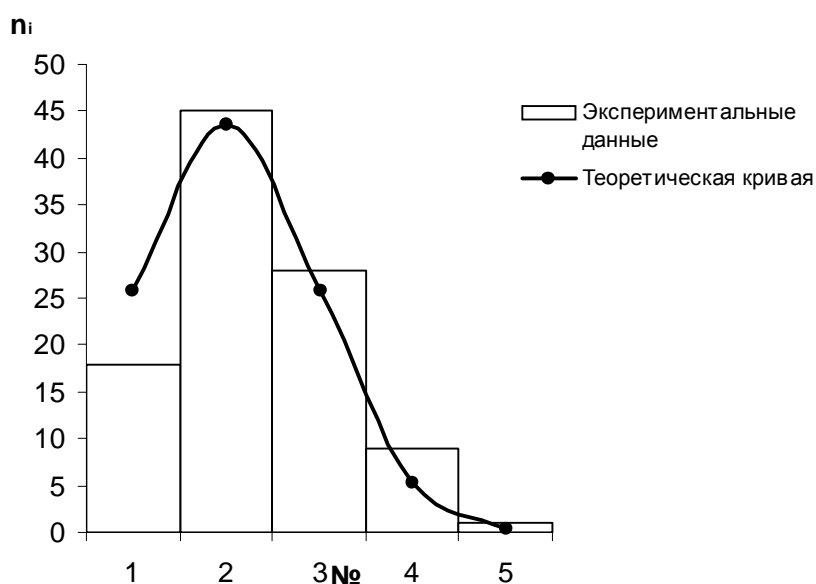


Рис. 10. Проверка гипотезы нормального распределения значений параметра В ($\chi^2=5.87$).

Проверка по критерию Пирсона показала высокий уровень значимости гипотезы о виде рассматриваемой зависимости т.к. $\chi^2 \ll \chi^2_{\text{табл}}$, для доверительной вероятности 0.95 ($\chi^2_{\text{табл}} = 5.99$ при исследуемом числе степеней свободы $f=2$).

Четвертая глава посвящена разработке метода расчета суммарной концентрации примесей в простых высокочистых веществах с использованием предложенной модели.

Метод в данном случае дает возможность предсказания относительных количеств элементов - примесей с помощью уравнения (3). При описании метода расчета суммарной концентрации примесей ограничились достаточно хорошо изученным классом простых высокочистых веществ. По отношению к методике

расчета суммарной концентрации [8], предлагаемый подход основан на более детальной информации об образцах. В расчётах не использовались представления порядковой статистики распределения величин концентраций элементов в образце [5,9], а принимается установленная выше функциональная связь распространенности с зарядом ядра элемента. Это позволило рассмотреть более широкую задачу уточнения содержания групп примесей, принадлежащих к определенному периоду. Экспериментальные данные по составу брались из [8]. В аналитическом паспорте образца указываются не только количественно определенные примеси (выборка 1), но и примеси, концентрация которых лежит ниже предела обнаружения (выборка 2).

Обработка данных по составу обоих массивов включала следующие этапы.

1. Задание выборки, т.е. отбор для образцов высокочистых веществ только тех данных об элементах-примесях, состав которых найден экспериментально – выборка 1. Выборка 2 – это данные найденные экспериментально плюс те элементы-примеси, которые с большой степенью вероятности находятся в образце [8], а их содержания принимались равными пределу обнаружения.
2. Создание таблиц «заряд ядра элемента – его количество».
3. Разбиение массива данных на интервалы. Каждый интервал g имеет номер $(N-1)$, где N - номер периода.
4. Построение гистограммы по полученным данным.
5. Определение параметра функции распределения и коэффициентов, входящих в уравнение (3).
6. Расчет логарифма суммарной концентрации по каждому периоду.
7. Вычисление суммарной концентрации примесей по экспериментальным данным для каждого периода и суммарную концентрацию всех элементов.

В табл. 1 приведены результаты расчёта суммарной концентрации примесей в образцах высокочистых веществ. Определение параметров p , A , B , для используемой модели производилось путём подбора их оптимальных значений, отвечающих минимуму суммы взвешенных квадратичных отклонений расчётных и экспериментальных значений концентраций по всем периодам. Для однозначного определения параметров требуется, чтобы имелись экспериментально найденные значения концентраций не менее, чем для трёх периодов таблицы Д.И. Менделеева. Статистические веса для периодов с данными выборки 1 определялись следующим образом. Принимались во внимание два фактора. Во-первых, известно, что чем меньше концентрация примеси, тем допускается большая относительная ошибка при анализе вещества. Соответственно, доверительный интервал $\delta \lg x$ измеренного логарифма концентрации считался пропорциональным его абсолютной величине. Во-вторых, чем больше элементов было принято во внимание при расчёте суммарной концентрации примесей для некоторого периода, тем меньше её относительная ошибка. Доверительный интервал, как это следует из теории ошибок, принимался обратно пропорциональным квадратному корню из количества элементов m с измеренными концентрациями. Таким образом $\delta \lg x \sim -\lg x/\sqrt{m}$. Для учёта статистического веса найденное отклонение расчётного значения от экспериментального делилось на $\delta \lg x$ и производилось суммирование по всем

периодам. Величины p , A , B , дающие минимальное значение этой суммы, считались оптимальными.

В табл. 1 знак $>$ является обозначением включения в расчет элементов, концентрации которых лежат ниже пределов обнаружения (выборка 2). Соответствующие концентрации принимались в данном случае равными пределам обнаружения.

С использованием полученных теоретических данных находим суммарную концентрацию примесей S суммированием их значений по периодам S_r . По определению

$$S = \sum_{r=1}^{r_{\max}} S_r = \sum_{r=1}^{r_{\max}} \sum_{i=1}^{n_r} x_{ir} \quad (6)$$

где x_{ir} – концентрация i -го элемента r -той группы, n_r – количество элементов в r -той группе. В предложенной методике суммарная концентрация S_r рассчитывается по формуле (3).

Расчет суммарной концентрации примесей в простых высокочистых веществах представлен в табл.1. Там же приведены сопоставления полученных данных с результатами оценок суммарной концентрации по методу максимального правдоподобия [7], используемой в [8].

На рис. 11 представлено сопоставление экспериментальных и расчетных данных по логарифмам суммарной концентрации для одного из наиболее хорошо изученных образцов (высокочистый магний).

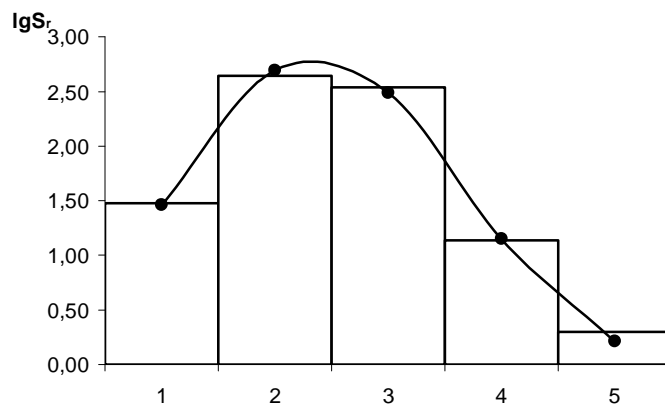


Рис. 11 Сопоставление экспериментально определенных данных и теоретически рассчитанных с использованием химико-термодинамической модели на примере образца высокочистого Mg. ($A=8.32$, $B=5.30$)

Из рис. 11 видно хорошее согласие экспериментальных данных с химико-термодинамической моделью, результат расчета суммарной концентрации приведен в табл.1.

Таблица 1.

Сравнение расчетов суммарной концентрации примесей в образцах высокочистых веществ по предлагаемой методике с экспериментальными данными и с данными методики [8]

№ п/п	z	Элемент	ρ	А	-В	Суммарная концентрация S, % ат.		
						Паспортные данные [8]	Методика работы [8]	Расчет по формуле (6)
1	4	Be	0.50	4.24	4.74	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$
		>Be	0.59	4.32	4.80	$1.0 \cdot 10^{-3}$		$9.2 \cdot 10^{-4}$
2	6	C	0.10	10.10	5.46	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-3}$
		>C	0.34	0.64	5.08	$6.0 \cdot 10^{-5}$		$5.4 \cdot 10^{-5}$
3	11	Na	0.37	10.10	6.11	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$
		>Na	0.37	6.56	4.85	$2.7 \cdot 10^{-3}$		$3.9 \cdot 10^{-3}$
4	12	Mg	0.48	8.32	5.30	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
		>Mg	0.38	9.20	4.84	$2.1 \cdot 10^{-2}$		$2.8 \cdot 10^{-2}$
5	13	Al	0.54	7.68	6.90	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$
		>Al	0.3	6.68	5.71	$8.5 \cdot 10^{-4}$		$7.4 \cdot 10^{-4}$
6	14	Si	0.32	10.10	11.70	$1.2 \cdot 10^{-8}$	---	$9.3 \cdot 10^{-9}$
		>Si	0.48	12.30	6.54	$3.2 \cdot 10^{-5}$		$3.3 \cdot 10^{-5}$
7	15	P	0.42	8.22	6.66	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
		>P	0.42	6.06	5.48	$5.3 \cdot 10^{-4}$		$6.1 \cdot 10^{-4}$
8	16	S	0.32	6.94	6.42	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
		>S	0.02	10.10	4.48	$5.8 \cdot 10^{-4}$		$4.2 \cdot 10^{-4}$
9	19	K	0.24	10.10	4.66	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$
		>K	0.36	3.92	4.31	$3.9 \cdot 10^{-4}$		$2.1 \cdot 10^{-3}$
10	20	Ca	0.30	3.74	3.12	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
		>Ca	0.18	2.16	2.43	$5.0 \cdot 10^{-2}$		$4.9 \cdot 10^{-2}$
11	21	Sc	0.14	4.36	3.19	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$
		>Sc	0.288	4.94	3.43	$4.4 \cdot 10^{-2}$		$3.9 \cdot 10^{-2}$
12	24	Cr	0.52	8.88	6.11	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$
		>Cr	0.14	6.64	3.98	$4.1 \cdot 10^{-2}$		$3.8 \cdot 10^{-2}$
13	25	Mn	0.94	10.08	3.53	$7.1 \cdot 10^{-2}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	-
		>Mn	0.71	3.72	3.67	$7.3 \cdot 10^{-2}$		$9.7 \cdot 10^{-3}$
14	26	Fe	0.6	2.54	3.74	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$
		>Fe	0.04	13.34	3.38	$3.4 \cdot 10^{-3}$		$3.1 \cdot 10^{-2}$
15	27	Co	0.32	2.50	4.64	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
		>Co	0.31	0.84	4.08	$4.3 \cdot 10^{-4}$		$6.0 \cdot 10^{-3}$
16	29	Cu	0.48	1.66	4.42	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
		>Cu	0.03	9.80	3.72	$5.3 \cdot 10^{-3}$		$5.3 \cdot 10^{-3}$
17	30	Zn	0.45	7.78	6.22	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$
		>Zn	0.30	2.44	4.13	$1.3 \cdot 10^{-3}$		$1.3 \cdot 10^{-3}$
18	31	Ga	0.50	3.82	6.80	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-6}$	$6.4 \cdot 10^{-6}$
		>Ga	0.82	2.46	5.68	$5.1 \cdot 10^{-5}$		$4.9 \cdot 10^{-5}$
19	33	As	0.53	10.10	6.94	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$9.9 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$
		>As	0.20	4.16	4.44	$2.6 \cdot 10^{-3}$		$2.3 \cdot 10^{-3}$

№ п/п	z	Элемент	ρ	A	-B	Суммарная концентрация S, % ат.		
						Паспортные данные [8]	Методика работы [8]	Расчет по формуле (6)
20	34	Se	0.59	9.28	6.46	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-4}$
		>Se	0.62	8.14	6.07	$6.9 \cdot 10^{-4}$		$7.7 \cdot 10^{-4}$
21	37	Rb	0.52	5.86	4.60	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
		>Rb	0.40	4.44	3.74	$9.4 \cdot 10^{-3}$		$1.1 \cdot 10^{-2}$
22	39	Y	0.76	4.60	4.58	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
		>Y	0.03	20.10	3.43	$1.3 \cdot 10^{-1}$		$8.7 \cdot 10^{-2}$
23	47	Ag	0.10	2.30	3.15	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$
		>Ag	0.44	6.56	4.36	$1.2 \cdot 10^{-2}$		$1.1 \cdot 10^{-2}$
24	49	In	0.36	6.88	6.48	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
		>In	0.08	9.98	4.56	$1.6 \cdot 10^{-2}$		$1.6 \cdot 10^{-2}$
25	50	Sn	0.25	10.80	7.72	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
		>Sn	0.34	2.50	3.97	$2.9 \cdot 10^{-3}$		$1.9 \cdot 10^{-3}$
26	52	Te	0.54	8.42	6.83	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
		>Te	0.38	6.08	4.78	$4.0 \cdot 10^{-3}$		$3.3 \cdot 10^{-3}$
27	53	I	--	--	--	--	---	--
		>I	0.41	5.66	4.72	$2.8 \cdot 10^{-3}$		$2.7 \cdot 10^{-3}$
28	55	Cs	0.58	6.26	4.05	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$
		>Cs	0.59	8.04	4.48	$2.1 \cdot 10^{-2}$		$2.6 \cdot 10^{-2}$
29	56	Ba	0.58	4.54	4.35	$3.2 \cdot 10^{-3}$	---	$2.9 \cdot 10^{-3}$
		>Ba	0.57	7.20	5.03	$3.2 \cdot 10^{-3}$		$3.8 \cdot 10^{-3}$
30	57	La	0.22	5.70	1.72	4.5	10	4.4
		>La	0.23	6.12	1.84	4.9		4.9
31	59	Pr	0.60	1.82	2.25	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$7.1 \cdot 10^{-2}$
		>Pr	0.12	6.06	2.36	$8.1 \cdot 10^{-1}$		$7.4 \cdot 10^{-1}$
32	60	Nd	0.53	2.68	3.24	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
		>Nd	0.06	13.56	2.94	$7.5 \cdot 10^{-2}$		$6.5 \cdot 10^{-2}$
33	62	Sm	0.42	7.94	4.33	$3.6 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$
		>Sm	0.43	7.28	4.26	$3.8 \cdot 10^{-2}$		$2.4 \cdot 10^{-2}$
34	66	Dy	0.30	4.02	1.71	$9.7 \cdot 10^{-1}$	4.6	$9.9 \cdot 10^{-1}$
		>Dy	0.29	4.58	1.90	$1.0 \cdot 10^{-1}$		$9.9 \cdot 10^{-1}$
35	69	Tm	0.21	4.76	2.50	$3.2 \cdot 10^{-1}$	$6.5 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-1}$
		>Tm	0.25	6.04	3.10	$3.2 \cdot 10^{-1}$		$2.9 \cdot 10^{-1}$
36	70	Yb	0.57	1.30	1.94	$8.8 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
		>Yb	0.34	2.86	2.61	$8.8 \cdot 10^{-2}$		$5.6 \cdot 10^{-2}$
37	72	Hf	0.74	6.34	3.85	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$
		>Hf	0.74	2.98	2.79	$6.1 \cdot 10^{-2}$		$4.6 \cdot 10^{-2}$
38	75	Re	0.43	6.22	4.60	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$
		>Re	0.58	7.36	5.01	$5.5 \cdot 10^{-3}$		$4.6 \cdot 10^{-3}$
39	76	Os	0.41	1.36	3.17	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$
		>Os	0.58	4.18	4.17	$7.8 \cdot 10^{-3}$		$3.6 \cdot 10^{-3}$
40	79	Au	0.58	6.20	4.94	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
		>Au	0.40	3.40	3.79	$6.0 \cdot 10^{-3}$		$5.2 \cdot 10^{-3}$
41	81	Tl	0.45	3.86	3.52	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
		>Tl	0.44	5.02	3.74	$1.6 \cdot 10^{-2}$		$1.6 \cdot 10^{-2}$
42	83	Bi	0.42	10.08	5.90	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$
		>Bi	0.39	2.68	3.86	$6.9 \cdot 10^{-3}$		$2.8 \cdot 10^{-3}$

Обобщенной аналитической характеристикой экспериментальных и расчетных данных по суммарной чистоте образцов может служить величина $\Delta = \langle -\lg S_{\text{ц}} \rangle - \langle -\lg S_{\text{н}} \rangle$, где индексы ц, н, как отмечалось выше, относятся к выборкам 1,2. Чем лучше исследованы образцы, тем ближе величина Δ к нулю. Для изученного массива данных $\Delta_{\text{экс.1}} = 0,6$, для расчетных $\Delta_{\text{расч.1}} = 0,3$. В методике работы [9] $\Delta_{\text{экс.2}} = 0,7$ и $\Delta_{\text{расч.2}} = 0,6$.

Выводы

1. Проведен анализ литературных данных по примесному составу различных объектов окружающей среды. Выделены две основные группы объектов: природные и техногенные. Природные объекты отличаются от техногенных более полными данными о составе, что предоставляет широкие возможности для использования их в качестве базы при разработке теоретических моделей.
2. Исследованы имеющиеся в литературе подходы, описывающие состав объектов окружающей среды. Отмечены два направления этих работ: чисто эмпирическое и теоретико-вероятностное. Выявлены достоинства и недостатки этих моделей. Достоинством моделей, полученных эмпирическим путем, является попытка описания в общем виде разрозненных данных о составе объектов окружающей среды. К недостаткам – малая точность и отсутствие физического смысла коэффициентов, входящих в предложенные функциональные зависимости, что делает малооправданным их использование в прикладных целях. К достоинствам моделей, основанных на статистических представлениях, относится возможность доказательного восстановления состава по неполным данным. К недостаткам - отсутствие оценки вкладов конкретных групп элементов-примесей у изучаемых объектов.
3. Предложена химико-термодинамическая модель для описания формирования состава объектов окружающей среды, которая позволяет преодолеть недостатки имеющихся в литературе подходов.
4. Определен вид функциональной зависимости характеризующей взаимосвязь распространенности химического элемента с зарядом ядра, имеющий биномиальный вид. Предложенная модель апробирована и дала лучшее, по сравнению с имеющимися в литературе моделями, согласие при исследовании состава 60 природных объектов и 62 высокочистых простых веществ. Критерий Пирсона (χ^2) для разработанного подхода и предлагаемой в литературе наиболее общей эмпирической зависимости - «лямбда» - модели равны $0.1 \div 2.5$ и 5 соответственно.
5. Исследована полнота и точность массива параметров разработанной модели. Получено хорошее согласие с требованиями порядковой статистики, т.е. согласие с интегральной функцией распределения (логистической кривой). Для дифференциального представления функции распределения $\chi^2 = 2.88 \div 5.87$ для доверительной вероятности 0.95 ($\chi^2_{\text{табл}} = 5.99$) при исследуемом числе степеней свободы $f=2$, что говорит о высоком уровне значимости гипотезы предлагаемой зависимости.

6. На основе химико-термодинамического подхода разработан метод расчета суммарной концентрации примесей для высокочистых простых веществ. Проведена оценка как суммарной концентрации примесей в образцах, так и вкладов отдельных периодов согласно периодической системе Д.И. Менделеева для образцов Всероссийской Выставки-коллекции высокочистых веществ. Исследовано 62 высокочистых простых вещества.
7. Сравнение результатов расчета с данными теоретико-вероятностной методики, используемой на Всероссийской Выставке-коллекции высокочистых веществ показало преимущества предложенного в работе подхода. Обобщенная аналитическая характеристика для рассматриваемых моделей соответственно равны $\Delta_{\text{экс.1}} = 0.6$, для расчетных $\Delta_{\text{расч.1}} = 0.3$. и $\Delta_{\text{экс.2}} = 0.7$ и $\Delta_{\text{расч.2}} = 0.6$.

Список литературы

1. Зельдович Я.Б. Происхождение элементов.// Вестник АН СССР, 1980, №3, С.12-21.
2. Кист А.А. //Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент: Фан, 1987, С.1-100
3. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. /Под ред. А.П. Соловова. М.: Недра, 1990, С.260
4. Кутолин С.А. Деп ВИНТИ, №6561-В86; РЖ Астрономия, 1987, №1, С.15
5. Супрунова И.А. Закономерности формирования примесного состава объектов окружающей среды: Дис. канд. хим. наук Н. Новгород: ННГУ, 2003, С.133.
6. Aller L.H. The Abundance of the Elements. New Jork Lnd. 1961, p.246
7. Степанов В.М., Колесников А.Н. Статистические закономерности распространенности элементов в объектах окружающей среды.// Докл. РАН, 2000, Т.370, №4, С.511-513.
8. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка- коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003, С.231
9. Малышев К.К., Степанов В.М. Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа.// Высокочистые вещества. 1990, №2, С.229.
10. Шило Н.А. Проблемы ранней истории Земли и её металлогенические следствия // Вестник ОГГГН РАН, №3(9),1999, С.25.

Основные результаты работы изложены в публикациях

Статьи

1. Степанов В.М., Билевич О.В., Колесников А.Н. Суммарная концентрация примесей в простых высокочистых веществах // Неорганические материалы, 2006, т.42, №11, с.1308-1312.
2. Степанов В.М., Билевич О.В. Распространенность химических элементов в космо- и геохимических объектах. Вестник Нижегородского университета Н.И. Лобачевского, серия химия, Выпуск 1(4), Н. Новгород, 2004, с.200-205.

3. Степанов В.М., **Крюкова О.В.** (Билевич) Статистический метод расчета коэффициента распределения примесей при экстракции. Ученые записки ВВО МСА, №13, Н.Новгород, 2003, с.32-37.
4. Степанов В.М., **Крюкова О.В.** (Билевич) Распространенность химических элементов в космо- и геохимических объектах. Ученые записки. ВВО МСА, №14, Н.Новгород, ННГУ, 2004, с.35-42.
5. Степанов В.М., **Билевич О.В.**, Колесников А.Н. Простые высокочистые вещества. Ученые записки. ВВО МСА, №16, Н.Новгород, 2005, с.45-53.
6. Степанов В.М., **Билевич О.В.**, Колесников А.Н. Простые высокочистые вещества. Ученые записки. ВВО МСА, №16, Н.Новгород, 2005, с.45-53.

Тезисы докладов

7. **Kryukova O.V.** (Bilevich), Stepanov V.M. Determination of the distribution coefficient of aroma compounds in the systems: Water – carbon tetrachloride, water – 1,2,2-trifluoro-1,2,2trichloroethane./8th Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium (ARGUS), 31st August- 5th September, 2003.
8. **Билевич О.В.**, Степанов В.М. Методика расчета суммарной концентрации примесей в образцах высокочистых веществ.// Третья Школа молодых ученых, Институт высокочистых веществ РАН, Н.Новгород, сентябрь 2004.
9. Степанов В.М., **Крюкова О.В.** (Билевич) Распространенность элементов в природных объектах., Высокочистые вещества и материалы получение, анализ, применение. Тезисы докладов 12-й конференции, Н.Новгород 31 мая-3июня 2004 с.164-166.
10. **Билевич О.В.**, Степанов В.М. Распространенность элементов в природных объектах. /IX Нижегородская сессия молодых ученых «Голубая Ока»/ 25-30 апреля 2004, с.6-7.
11. **Bilevich O.V.**, Stepanov V.M. Formation of compounds of Geo- and biological systems. / XV Russian International Conference on chemical thermodynamics/ Moscow, 27June-2July, 2005, p.67.
12. **Билевич О.В.** Формирование состава природных и техногенных объектов.// Четвертая Школа молодых ученых, Институт высокочистых веществ РАН, Н. Новгород, сентябрь 2006.
13. **Билевич О.В.**, Степанов В.М., Шестаков И.Г. Химико-термодинамическая модель распространенности элементов в космических телах. / Межвузовская научно-практическая конференция «Человек. Природа. Общество»/ Н. Новгород, 15 марта 2006 г.

