

УДК 543.42: 063.94: 546.776

АНАЛИЗ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ИСП-АЭС

А.Р. Цыганкова, Г.В. Макашова, И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3
shelp@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 6 апреля 2011 г.

Для определения 25 примесей в триоксиде молибдена предложена АЭС методика с предварительным отделением основы пробы отгонкой в виде оксохлорида молибдена и возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме (пределы обнаружения $n \cdot 10^{-9}$ - $n \cdot 10^{-6}$ % мас.). Для 13 примесей, не определяемых с отделением основы пробы, выбраны условия прямого определения в 0.1-0.5 % растворах, полученных растворением пробы в микроволновой печи (пределы обнаружения $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}$ % мас.).

Ключевые слова: триоксид молибдена, атомно-эмиссионный анализ, индуктивно-связанная плазма, отгонка основы пробы, пределы обнаружения примесей.

Цыганкова Альфия Рафаэлевна – младший научный сотрудник ИНХ СО РАН, к. х. н.
Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, определение примесного состава высокочистых веществ, концентрирование примесей отгонкой основы пробы.

Автор 9 статей.

Макашова Галина Валерьевна – аспирант ИНХ СО РАН.
Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, определение примесного состава высокочистых веществ.

Шелпакова Ирина Рудольфовна – главный научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН, д. хим. наук, профессор.

Область научных интересов: анализ высокочистых веществ, определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ.

Автор более 150 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах и 2-х монографий.

Сапрыкин Анатолий Ильич – зам. директора по научной работе ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН, зав. аналитической лабораторией, д. техн. наук.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный и масс-спектральный анализ, анализ высокочистых веществ.

Автор более 100 статей в отечественных и зарубежных журналах.

Сцинтилляционные возможности, радиационная стойкость и другие функциональные свойства монокристаллов $ZnMoO_4$ и $CdMoO_4$ зависят от их примесного состава, который, в свою очередь, определяется чистотой прекурсоров, в частности, триоксида молибдена. Оксид молибдена (VI), кроме того, используется в качестве одного из компонентов оптических стекол и световодов на их основе. Одной из основных причин оптических потерь в волоконных световодах является примесное поглощение: большинство ионов переходных металлов (Fe, Cu, Ni, Cr, V, Mn и Co) в стекле дают полосы поглощения, расположенные в ИК-области спектра.

Отработка технологии получения высокочистых оксидов и их характеристика во многом определяются аналитическими возможностями методов химического анализа, главные из которых – набор определяемых примесей и пределы их обнаружения. В [1] мы представили комбинированную методику атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа высокочистого триоксида молибдена с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы пробы и возбуждением излучения концентратов в дуге постоянного тока (ДПТ). Методика позволяет определять примеси Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Mg, Mn, Ni, P, Pt, Ti и Zr с пределами обнаружения $5 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. Оказалось, что при

определенных условиях (мелкодисперсная проба, коэффициент концентрирования $K \leq 2$), наряду с перечисленными примесями, возможно определение Cu и Fe с пределами обнаружения $5 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ % мас, соответственно [2].

Цель настоящей работы – изучение аналитических возможностей АЭС метода с концентрированием примесей отгонкой основы пробы по [1] и возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме (ИСП) при анализе триоксида молибдена.

Экспериментальная часть

Методики разработаны на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) ICAP-6500 фирмы Scientific Instruments. Использовали пневматический концентрический распылитель с коническим капилляром SeaSpray Nebulizer (производительность 2 мл/мин) и аксиальную регистрацию излучения плазмы. Инструментальные условия анализа приведены в табл. 1.

Образцы сравнения (ОС) готовили из многоэлементных растворов (маркировка - МЭС) фирмы «Скат» (Новосибирск), приготовленных

Таблица 1

Инструментальные условия анализа

Параметр	Значение
Мощность высокочастотного генератора	1150 Вт
Внутренний диаметр инжектора	3 мм
Распыляющий поток аргона	0.7 л/мин
Вспомогательный поток аргона	0.5 л/мин
Охлаждающий поток аргона	12 л/мин
Скорость вращения головки перистальтического насоса	25 об/мин
Длительность стабилизации плазмы	3 с
Время регистрации сигнала*	1 щель (166-245 нм) – 15 с, 2 щель (230-847 нм) – 5 с
Число параллельных измерений	2
Линии внутреннего стандарта	Sc II 227.3 нм и Sc II 437.4 нм

Примечание: * - после регистрации спектра каждого раствора проводили промывку системы ~0.5 М азотнокислым раствором со скоростью его подачи 3.2 мл/мин (30 с).

на основе разбавленных растворов соляной и азотной кислот:

МЭС 1: Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr и Zn – по 50 мкг/мл; Li – 10 мкг/мл; K – 37,5 мкг/мл; P – 67,4 мкг/мл;

МЭС 2: B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si и Ti – по 50 мкг/мл; Na – 81,9 мкг/мл;

МЭС 3: Ba, Be, Ag и Sr – по 20 мкг/мл; As, Sn, Pb, Rb, Se, Sb и Te – по 50 мкг/мл;

МЭС 4: W, Hf, Mo, Nb, Re, Ta и Zr – по 50 мкг/мл.

Анализ триоксида молибдена с отделением основы пробы

Многолинейность эмиссионного спектра молибдена, излучаемого индуктивно связанной плазмой, делает принципиально невозможным определение большинства примесей на низком уровне концентраций без отделения основы пробы. В литературе описан ИСП-АЭС анализ молибдена и вольфрама на спектрометре OPTIMA 3000 (Perkin Elmer) с отделением основы пробы ионной хроматографией [3]. При навеске пробы 1-2 г и использовании ультразвукового распылителя пределы обнаружения 22 примесей (Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Sn, Th, Ti, U, Y, Zn и Zr) составляют $n \cdot 10^{-10}$ - $n \cdot 10^{-7}$ % мас. В работе [4] описаны методики ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа триоксида молибдена с отделением основы пробы от примесей экстракцией 5-*n*-пентилтио-8-гидроксихинолином из солянокислых растворов. Сочетание двух методик позволяет определять в образцах оксида молибдена до 39 примесных элементов с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-3}$ % мас. (для U и Th $n \cdot 10^{-9}$ % мас.). Более информативна ИСП-МС методика, ИСП-АЭС методика предусматривает определение только Na, Mg, Ca, Ti, Cr, Mn и Fe с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ % мас. В работе [5] основу проб молибдена и триоксида молибдена для ИСП-АЭС анализа отделяли осаждением с гидроксидом лантана, пределы обнаружения 10 примесей составляли при этом $n \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ % мас.

В настоящей работе для ИСП-АЭС анализа триоксида молибдена основу пробы отделяли от примесей отгонкой в виде оксохлорида молибдена (MoO_2Cl_2), который образуется в проточном реакторе при взаимодействии оксида молибдена с Cl_2 при 350°C в условиях, описанных нами в [1]. Концентрат микропримесей, масса которого не превышает 1 мг, растворяли в смеси соляной (0.15 мл) и азотной (0.05 мл) кислот при нагреве под ИК-лампой в боксе из оргстекла с принудительной вентиляцией. Раствор количественно переносили в одноразовые пластиковые пробирки и доводили его объём водой до 2 мл.

ОС для анализа концентратов готовили последовательным разбавлением МЭС раствором азотной кислоты (0.5 М). Градуировочную

кривую строили по трём точкам, концентрацию примесных элементов меняли в диапазоне от 0 до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. Концентраты анализировали в условиях, приведенных в табл. 1.

Для учета возможных матричных влияний в ОС и растворы концентратов примесей вводили внутренний стандарт (Sc) в концентрации 2 ppm. Контрольный раствор содержал только используемые реактивы, воду и внутренний стандарт.

При разработке методики с отделением основы пробы основным является вопрос о потерях примесей при концентрировании. Для разделения примесей на сохраняющиеся и теряющиеся при отгонке основы, понимания их поведения в этом процессе и поиска путей сохранения примесей в концентрате нами было применено физико-химическое моделирование поведения примесей [2]. Моделирование дает возможность выделить примеси, полностью (Bi, Cr, Ga, Ge, In, Pb, Sn, V и Zn) или частично (Cu, Fe, Cd и W) теряющиеся при концентрировании. В [2] физико-химическим расчетом, а в [1] методом «введено-найдено» было показано, что примеси Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Mg, Mn, Ni, P, Pt, Ti и Zr при коэффициенте концентрирования $K = 20$ (навеска пробы 1 г, масса графитового концентрата микропримесей 50 мг) сохраняются в концентрате при отгонке основы пробы. Расчет по модели показал также, что примеси Cu и Fe сохраняются в концентрате мелкодисперсной пробы при $K = 2$, что подтверждено сопоставлением результатов АЭС анализа с дуговым возбуждением излучения и атомно-абсорбционного анализа [2].

С целью расширения списка определяемых примесей в настоящей работе был выполнен эксперимент «введено-найдено» для примесей Hf, La, Li, Na, Nb, Pd, Rb, Re, Sr, Ta, Tl и Y. Примеси вводили в триоксид молибдена из одноэлементных растворов, приготовленных преимущественно на азотной кислоте с небольшим добавлением соляной и фтороводородной кислот. Соответствующие аликвоты растворов примесей наносили на триоксид молибдена, высушивали под ИК-лампой, после чего сухой образец обрабатывали водой для перевода примесей в гидроксидную форму, вновь высушивали и прокаливали в течение 30-45 мин при 500 °С для перевода их в оксиды. Примеси вводили в диапазоне 0.05-2 мкг, который существенно (в 5-20 раз) превосходил содержание собственных примесей в образце. Для примесей K и W эксперимент «введено-найдено» не проводили, т.к. не нашли пробу с низким содержанием этих элементов. Полученный образец после отделения основы отгонкой анализировали методом ИСП-АЭС. Одновременно те же примеси вводили в 0.5 М раствор азотной кислоты, который

анализировали в тех же условиях для получения данных «введено». Результаты представлены в табл. 2. В таблице указаны доверительные интервалы для найденного среднего значения массы примеси, рассчитанные по формуле $\Delta C = \pm t_{P,n} \cdot s$, где $t_{P,n}$ коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0.95$ и n параллельных измерений ($n = 4$); s - стандартное отклонение среднего значения найденной концентрации. Из табл. 2 видно, что по сравнению с [1] список определяемых примесей может быть расширен за счет Hf, La, Li, Na, Nb, Pd, Rb, Sr и Y, тогда как примеси Re, Ta и Tl частично или полностью теряются при отгонке основы пробы.

Таблица 2

Результаты эксперимента «введено-найдено», мкг ($P = 0,95, n = 4$)

Элемент	Введено	Найдено
Hf	0.70 ± 0.02	0.6 ± 0.1
La	0.25 ± 0.01	0.24 ± 0.04
Li	1.00 ± 0.02	0.9 ± 0.1
Na	1.00 ± 0.03	0.9 ± 0.2
Nb	0.70 ± 0.02	0.7 ± 0.3
Pd	1.06 ± 0.03	1.0 ± 0.2
Rb	11.0 ± 0.3	14 ± 3
Re	1.20 ± 0.05	н/о
Sr	0.130 ± 0.004	0.11 ± 0.02
Ta	1.06 ± 0.05	0.8 ± 0.1
Tl	2.00 ± 0.06	н/о
Y	0.50 ± 0.02	0.46 ± 0.07

Примечание: н/о – примесь не обнаружена.

Прямой анализ триоксида молибдена

Для примесей, которые не определяются по методике с отделением основы пробы отгонкой, а также для Cu и Fe использовали прямой анализ разбавленных растворов.

Пробы триоксида молибдена растворяли в микроволновой печи MARS-5 (CEM, Matthews, NC, USA). Навески проб (0.2 г) загружали в автоклавы, заливали 1.25 мл смеси перегнанных кислот $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{HF} = 0.2 : 1.0 : 0.05$ и выдерживали в микроволновой печи при 150 °С и мощности 400 W (100 %) в течение 30 мин.

Для Cd, Cr, Fe, Sn и Zn удалось выбрать аналитические линии, свободные от наложений с возможностью учета фона в их окрестности в растворах триоксида молибдена концентрации 0.5 % мас., тогда как для Bi, Cu, Ga, Re, Sb, Ta, V и W – в растворах концентрации 0.1 % мас. К сожалению, для примесей As, B, In, Pb, Se, Te и Tl не было найдено достаточно чувствительных линий, свободных от наложений линий молибдена.

ОС для прямого анализа триоксида молибдена готовили на основе растворов триоксида молибдена соответствующей концентрации

введением рассчитанных объемов одноэлементных растворов примесей.

Выбранные аналитические линии и пределы обнаружения аналитов показаны в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение пределов обнаружения элементов (C_{\min}) для ИСП-АЭС и ДПТ-АЭС методик анализа триоксида молибдена прямым методом и с отделением основы пробы отгонкой

Аналит	ИСП-АЭС				ДПТ-АЭС [1, 2], K = 20		
	Прямой анализ			С отделением основы пробы, навеска 1 г		λ, нм	C_{\min} , % мас.
	λ, нм	C_{\min} , % мас.		λ, нм	C_{\min} , % мас.		
0,5 % р-р		0,1 % р-р	λ, нм			C_{\min} , % мас.	
Ag	-	-	-	I 328.0	$2 \cdot 10^{-7}$	I 328.0	$5 \cdot 10^{-8}$
Al	-	-	-	I 396.1	$4 \cdot 10^{-7}$	I 308.2	$5 \cdot 10^{-7}$
Au	-	-	-	I 242.7	$5 \cdot 10^{-7}$	I 267.5	$2 \cdot 10^{-6}$
Ba	-	-	-	II 455.4	$1 \cdot 10^{-8}$	II 233.5	$5 \cdot 10^{-6}$
Be	-	-	-	I 313.1	$1 \cdot 10^{-8}$	I 234.8	$5 \cdot 10^{-8}$
Bi	I 223.0	-	$4 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Ca	-	-	-	II 393.3	$5 \cdot 10^{-8}$	II 317.9	$5 \cdot 10^{-6}$
Cd	II 214.4	$7 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	II 228.6	$6 \cdot 10^{-8}$	I 242.4	$5 \cdot 10^{-7}$
Cr	I 283.5	$3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-
Cu	I 327.3	-	$2 \cdot 10^{-4}$	I 324.7	$1 \cdot 10^{-6}$	I 327.3	$5 \cdot 10^{-7}$
Fe	II 238.2	$3 \cdot 10^{-5}$	-	II 238.2	$1 \cdot 10^{-6}$	I 302.0	$5 \cdot 10^{-6}$
Ga	I 287.4	-	$8 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Hf	-	-	-	II 232.2	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
La	-	-	-	II 379.4	$8 \cdot 10^{-8}$	-	-
Li	-	-	-	I 670.7	$7 \cdot 10^{-9}$	-	-
Mg	-	-	-	II 279.5	$8 \cdot 10^{-9}$	II 280.2	$5 \cdot 10^{-7}$
Mn	-	-	-	II 257.6	$2 \cdot 10^{-8}$	I 279.8	$5 \cdot 10^{-8}$
Na	-	-	-	I 589,5	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
Nb	-	-	-	II 309.4	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
Ni	-	-	-	II 231.6	$1 \cdot 10^{-7}$	I 305.0	$5 \cdot 10^{-7}$
P	-	-	-	I 178.2	$9 \cdot 10^{-7}$	I 214.9	$5 \cdot 10^{-6}$
Pd	-	-	-	I 340.4	$4 \cdot 10^{-7}$	-	-
Pt	-	-	-	I 265.9	$4 \cdot 10^{-7}$	I 265.9	$2 \cdot 10^{-6}$
Rb	-	-	-	I 780.0	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-
Re	I 228.7	-	$3 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Sb	I 217.5	-	$8 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Sn	II 189.9	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	II 407.7	$4 \cdot 10^{-9}$	-	-
Ta	II 226.1	-	$4 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Ta	II 240.0	-	$3 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Ti	-	-	-	II 323.4	$6 \cdot 10^{-8}$	II 308.8	$5 \cdot 10^{-7}$
V	I 214.2	-	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
W	II 202.6	-	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
W	II 229.4	-	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Y	-	-	-	II 371.0	$2 \cdot 10^{-8}$	-	-
Zn	I 213.8	-	$6 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
Zr	-	-	-	II 339.1	$6 \cdot 10^{-8}$	II 327.9	$5 \cdot 10^{-7}$

Примечания: * - навеска 0.1 г; ** - K = 2; (-) - примесь не определяется.

Сопоставление возможностей методик

В табл. 3 возможности прямой ИСП-АЭС методики анализа триоксида молибдена, ИСП-АЭС методики с отделением основы пробы отгонкой и ДПТ-АЭС методики с концентрированием примесей [1] сравнены по пределам обнаружения примесей. Для оценки пределов обнаружения использовали $4s$ критерий (доверительная вероятность 0.95), где s – стандартное отклонение аналитического сигнала в контрольном опыте и принятое равным ему стандартное отклонение минимального обнаруживаемого аналитического сигнала. Прямым ИСП-АЭС методом в оксиде молибдена определяются 13 примесей с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-3}$ % мас.; ИСП-АЭС методом с отделением основы пробы – 25 примесей с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-9}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % мас.; ДПТ-АЭС методом с концентрированием примесей – 16 примесей с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % мас. Видно, что пределы обнаружения примесей, за исключением Ag и Cu, в ИСП-АЭС методике с отделением основы пробы ниже по сравнению с ДПТ-АЭС методикой. Для примесей Ba, Ca и Mg это снижение составляет 2.5-2 порядка величины (для Ba за счет возможности использовать более чувствительную линию, для Mg и Ca – за счет возможности использовать более чувствительные линии и снижения их содержания в контрольном опыте).

Выводы

1. Предложена методика ИСП-АЭС определения 25 примесей в триоксиде молибдена с отделением основы пробы отгонкой (пределы обнаружения $n \cdot 10^{-9}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % мас.).

2. Выбраны коэффициент разбавления пробы, аналитические линии и условия прямого ИСП-АЭС определения в триоксиде молибдена 13 примесей, не определяемых с отделением основы пробы (пределы обнаружения $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-3}$ % мас.).

3. По сравнению с дуговым АЭС анализом после отделения основы пробы отгонкой для большинства аналитов предлагаемая методика с концентрированием примесей обеспечивает более низкие пределы обнаружения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Сапрыкин А.И. Химико-спектральный анализ высокочистого триоксида молибдена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 9. С. 3-6.
2. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И. Физико-химическое моделирование поведения примесей при их концентрировании отгонкой основы пробы триоксида молибдена // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6, № 1. С. 22-26.
3. Wilhartitz P., Dreer S., Krismer R., Bobleter O. High performance ultra trace analysis in molybdenum and tungsten accomplished by on-line coupling of ion chromatography with simultaneous ICP-AES // Mikrochimica Acta. 1997. V. 125, № 1-4. P. 45-52.
4. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Носенко С.В. Анализ оксида молибдена методами атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 1. С. 40-46.
5. Kujirai O., Yamada K., Okochi H. Simultaneous determination of traces of impurities in high-purity molybdenum trioxide by coprecipitation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // Fresenius J. of Analyt. Chem. 1991. V. 339. P. 133-136.

Авторы благодарят сотрудника фирмы Scientific Instruments, к. хим. н. Г.Л. Бухбиндера за полезное обсуждение работы.

Работа выполнена по Программе 20 фундаментальных исследований Президиума РАН, проект №2 «Разработка и совершенствование информативных методик химического анализа чистых веществ и функциональных материалов».

ICP-OES ANALYSIS OF MOLYBDENUM TRIOXIDE

A.R. Tsygankova, G.V. Makashova, I.R. Shelpakova, A.I. Saprykin.

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Science
Ac. Lavrentyev ave., 3, Novosibirsk, Russia, 630090
shelp@niic.nsc.ru*

For determination of 25 impurities in molybdenum trioxide ICP-OES technique with preliminary separation of the matrix element by distilling off is suggested (detection limits are $n \cdot 10^{-9}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % mass.). In comparison, with analysis of molybdenum trioxide by arc OES (with the same separation procedure) the suggested technique let us additionally determine 9 impurities and more low detection limits.

Key words: molybdenum trioxide, atomic emission analysis, inductivity coupled plasma, separation of the matrix, limits of detection