

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Н.И. Петрова, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин

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

Поступила в редакцию 29 августа 2011 г.

Для оперативного аналитического обеспечения технологии получения высокочистого оксида молибдена (VI) разработана методика атомно-абсорбционного спектрального анализа с микроволновым разложением пробы в смеси кислот (HCl, HNO₃, HF). Методика позволяет определять Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni и Pb в оксиде молибдена с пределами обнаружения $4 \cdot 10^{-7}$ – $7 \cdot 10^{-6}$ % мас. при использовании спектрометра с коррекцией неселективного поглощения по Зееману.

Ключевые слова: оксид молибдена, ААС-ЭТА анализ, пределы обнаружения примесей.

Петрова Наталья Ивановна – научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: атомно-абсорбционный анализ, определение примесного и основного состава функциональных материалов, исходных веществ для их синтеза.

Автор 30 статей.

Цыганкова Альфия Рафаэлевна – младший научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, определение примесного состава высокочистых веществ, концентрирование примесей отгонкой основы пробы.

Автор 10 статей.

Сапрыкин Анатолий Ильич – заведующий аналитической лабораторией ИНХ СО РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов: методы химического анализа функциональных материалов.

Автор более 120 статей.

ВВЕДЕНИЕ

Высокочистый триоксид молибдена (MoO₃) является исходным сырьем для получения молибдена, а также для синтеза монокристаллов CdMoO₄, CaMoO₄, MgMoO₄, Li₂MoO₄, ZnMoO₄ [1–4], которые используются в качестве сцинтилляционных детекторов при регистрации электромагнитных излучений в космической физике и физике высоких энергий [5, 6]. Функциональные свойства кристаллов-сцинтилляторов в значительной степени зависят от примесного состава, поэтому улучшение их качества связывают, прежде всего, с повышением чистоты оксида молибдена (IV), используемого в качестве одного из прекурсоров. Необходимость контроля технологии получения высокочистого оксида молибдена является стимулом к разработке и совершенствованию методик количественного анализа этого материала на примесный состав.

Известно, что молибден обладает богатым спектром эмиссии. Это приводит к большому числу спектральных наложений, что вызывает ограничения, особенно при определении следовых содержаний элементов-примесей, поэтому известные методики атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа оксида молибдена характеризуются высокими пределами обнаружения (ПО) примесей 10^{-5} – 10^{-2} % мас. В действующем ГОСТе [7] описана методика АЭС анализа триоксида молибдена с возбуждением спектров в дуге постоянного тока (ДПТ), позволяющая определять 17 примесей (Al, As, Bi, Fe, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Zn) с нижними границами определяемых концентраций $8 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % мас. Пробы и образцы сравнения смешивают с графитовым порошком (ГрП), содержащим добавки йодидов или фторидов щелочных металлов – KI (5 % мас.) или NaF (1 % мас.).

Описаны методики прямого атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) [8] и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [9] определения примесей в высокочистом оксиде молибдена. Показано, что при анализе суспензии MoO_3 в смеси H_2O_2 , H_2O и HNO_3 методом ААС-ЭТА достигнуты ПО примесей Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na и Ni – $5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. [8], а при прямом анализе растворов молибдена и его оксида методом АЭС-ИСП возможно определение до 23 примесей с ПО $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % мас. [9].

В двух работах [10, 11] для снижения пределов обнаружения примесей проводят отделение матричного компонента в виде летучих галогенидов. Разработанные комбинированные с концентрированием микропримесей методики АЭС-ДПТ анализа с отгонкой основы в виде диоксида хлорида [10] или гексафторида молибдена [11] позволяют определять 16 и 8 примесей в оксиде молибдена с ПО 10^{-8} – 10^{-6} % мас. Хотя комбинированные методики АЭС-ДПТ анализа характеризуются низкими ПО примесей, но они трудоемки и не могут обеспечить оперативного аналитического контроля технологического процесса получения высокочистого оксида молибдена.

Нами уже рассматривалась возможность проведения анализа оксида молибдена ААС-ЭТА методом на содержание Fe и Cu после его разложения [12]. Цель настоящей работы – выбрать условия ААС-ЭТА определения Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb и разработать методику прямого атомно-абсорбционного анализа высокочистого оксида молибдена (VI) на содержание технологически важных примесей (т.е. элементов, трудноудаляемых в технологии получения высокочистого оксида молибдена и влияющих на функциональные свойства монокристаллов) с пределом обнаружения на уровне 10^{-6} % мас., достаточно экспрессную на стадии подготовки проб, что необходимо для выполнения оперативного аналитического сопровождения технологии его глубокой очистки.

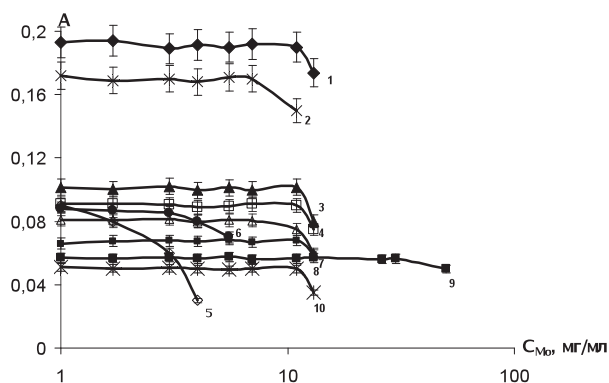


Рис. Зависимости величины аналитического сигнала Cd (1), Mg(2), Pb (3), Ni (4), Mn (5), Co (6), Cu (7), Fe (8), Cr (9), Al (10) от содержания молибдена в растворе 0.5 М HCl + 0.1 М HNO₃

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. ААС-ЭТА анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Hitachi Z-8000 с коррекцией неселективного поглощения по Зееману и графитовым атомизатором продольного нагрева. На стадии атомизации применяли остановку потока аргона (режим “газ-стоп”) и регистрировали высоту пика атомного поглощения.

Пробы оксида молибдена разлагали в микроволновой печи MARS-5 (CEM, Matthews, NC, USA).

Материалы и химические реактивы. В работе использовали:

хлороводородную, азотную и фтороводородную кислоты квалификации ос.ч., дважды перегнанные в кварцевом аппарате (концентрации кислот после двукратной перегонки составляют 12, 14 и 11 М соответственно);

трубки из поликристаллического графита без пиропокрытия для определения Cd, Fe, Mg, Pb; графитовые трубки с пиропокрытием для определения Al, Cr, Cu, Ni. Выбор трубок основан на получении минимального предела обнаружения аналитов.

Растворы сравнения. Исходные растворы сравнения готовили из металлов соответствующих марок: алюминий ПА-О, ГОСТ 6058-73; кадмий Кд-2, ГОСТ 1467-77; хром ХОО, ГОСТ 5905-67; медь МЗ, ГОСТ 859-78; железо ос.ч. 6-2, ТУ6-09-3000-78; магний МГ-90 ГОСТ 804-72; никель Н-О, ГОСТ 849-70; свинец СЗ, ГОСТ 3778-74.

Для приготовления исходных растворов сравнения с концентрацией аналитов 1 г/л навески металлов (100 мг) растворяли: алюминий, железо, никель в смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1); свинец, медь – в разбавленной азотной кислоте; кадмий, магний, хром – в разбавленной хлороводородной кислоте. После растворения хрома добавляли несколько капель азотной кислоты (для окисления) до прекращения вспенивания раствора. Полученные растворы доводили до метки ~0.1 М HNO₃ в колбах на 100 мл. Последовательным разбавлением (~0.1 М HNO₃) исходных растворов готовили растворы сравнения 10 мкг/мл и 1 мкг/мл для каждого элемента. Затем готовили рабочие растворы сравнения на основе ~0.5 М HCl и 0.1 М HNO₃ для Fe (2-50), Al (2-30), Cd (0.2-4), Pb (1-30), Cr (2-30), Cu (2-50), Ni (2-50) и Mg (0.2-3 мкг/л).

Разработка методики анализа. Для разложения проб оксида молибдена в микроволновой печи была подобрана смесь кислот HNO₃ : HCl : HF = 0.2 : 1.0 : 0.05. Основой компонент смеси – HCl, поэтому для всех элементов проверено влияние HCl в интервале концентраций 0.1-1 М (в присутствии 0.1 М HNO₃) на аналитические сигналы при ААС-ЭТА определении. Проведенные эксперименты показали отсутствие влияния HCl на сигналы аналитов.

Таблица 1

Условия ААС-ЭТА определения Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni и Pb в оксиде молибдена (Начальная и конечная температура стадии сушки – 80-120 °С. Время стадий сушки и пиролиза составляло - 30 с, время атомизации - 5 с, дозируемый объем 20 мкл).

Элемент	Al*	Cd	Cr*	Cu*	Fe	Mg	Ni*	Pb
Длина волны, нм	309.3	228.8	357.9	324.8	248.3	285.2	232.0	283.3
Температура стадии стадии пиролиза, °С	700	300	900	600	600	700	700	500
Температура стадии стадии атомизации, °С	3000	1500	2700	2700	2700	2500	2700	2500

Примечания: * - графитовые трубки с пиропокрытием.

Результаты исследования влияния молибдена на аналитические сигналы элементов-примесей (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb) представлены на рисунке. Видно, что даже незначительное присутствие основы в растворе ($C_{Mo} > 1$ мг/мл) приводит к резкому занижению аналитических сигналов таких элементов, как Co и Mn, поэтому определение микроконцентраций этих элементов прямым ААС-ЭТА методом в оксиде молибдена невозможно. Максимальное содержание молибдена, которое может находиться в растворе, не оказывая влияния на аналитические сигналы Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni и Pb при ААС-ЭТА определении, составляет 10, 10, 30, 7, 10, 7, 10 и 10 мг/мл соответственно. В этих условиях возможно использование градуировки по рабочим растворам сравнения, не содержащим основу. Дальнейшее увеличение содержания основы приводит к занижению аналитических сигналов указанных элементов. Попытка анализа оксида молибдена на содержание Ca и Zn не удалась из-за высокого содержания этих примесей в контрольном опыте.

Экспериментально установленные параметры температурно-временных программ атомизации приведены в табл. 1.

ААС-ЭТА анализ оксида молибдена. Навески проб (~0.2 г) загружали в автоклавы, приливали ~1 мл смеси кислот в объемном со-

отношении $HNO_3 : HCl : HF = 0.2 : 1.0 : 0.05$ и выдерживали в микроволновой печи при 150 °С и мощности 400 Вт (100 %) в течение 30 мин.

После растворения пробы разбавляли 0.1 М HNO_3 так, чтобы в аликвотах растворов для элементов Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni и Pb содержание молибдена было не более 10, 10, 30, 7, 10, 7, 10 и 10 мг/мл соответственно. Затем микропипеткой отбирали 20 мкл каждого раствора, вносили в графитовую печь атомно-абсорбционного спектрометра Hitachi Z-8000 и последовательно определяли Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb при оптимальных для определения каждого аналита условиях (табл. 1). Контрольные опыты выполняли для каждого определения и проводили через все стадии подготовки пробы. По градуировочному графику, построенному с использованием приготовленных растворов сравнения, находили содержание определяемого элемента в анализируемом растворе. Учитывая объем раствора и навеску, рассчитывали содержание примеси в анализируемой пробе в % мас.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Правильность разработанной методики анализа оценивали сравнением результатов, полученных по разработанной методике, с данными независимых АЭС-ДПТ методик анализа (табл. 2) и методом “введено – найдено”

Таблица 2

Сопоставление результатов анализа образца оксида молибдена, полученных независимыми методами

Примесь	Найдено, % мас. ($P = 0.95$)		
	АЭС-ДПТ* [10] $n = 6$	АЭС-ДПТ** [11] $n = 4$	ААС-ЭТА (n)
Al	$(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ (3)
Cu	$(2.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ (3)
Fe	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$(2.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ (3)
Mg	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$	$(8.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$ (6)
Pb	Не опр.	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ (3)

Примечания: Не опр. – примесь не определяют по данной методике; * - концентрирование примесей осуществлялось реакционной отгонкой основы пробы в виде диоксида хлорида молибдена, образующегося при взаимодействии MoO_3 с газообразным хлором; ** - концентрирование примесей осуществлялось отгонкой основы пробы в виде летучего MoF_6 , образующегося при взаимодействии пробы с парами дифторида ксенона.

Таблица 3

Проверка правильности результатов ААС-ЭТА анализа оксида молибдена методом «введено-найдено» ($P = 0.95$)

Примесь	$C_{\text{примеси}}, \% \text{ мас.}$			
	Введено	Найдено	n	S_r
Al	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	3	0.07
Cd	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$(5.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	4	0.08
Cr	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	4	0.07
Cu	$9.8 \cdot 10^{-5}$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	3	0.07
Fe	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	5	0.08
Mg	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$(4.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	4	0.08
Ni	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	3	0.08
Pb	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	4	0.10

(табл. 3). В табл. 3 представлены результаты анализа пробы спектрально чистого оксида молибдена, полученные независимыми методами. Как видно из результатов, представленных в табл. 2 и 3, значимые систематические погрешности не выявлены. АЭС-ДПТ методики с предварительным отделением основы пробы отгонкой в виде легколетучего MoO_2Cl_2 (при взаимодействии MoO_3 с Cl_2) [10] и MoF_6 (при взаимодействии MoO_3 с парами XeF_2) [11] характеризуются большим числом определяемых примесей, но значительно более длительные и трудоемкие. Кроме того, эти методики не дают возможность определять такие технологически важные примеси, как Pb, Cr и Cd, поскольку возможны частичные или полные потери в процессе отгонки основы из-за высокого давления паров их хлоридов.

В табл. 4 представлены ПО элементов-примесей по разработанной методике, рассчитанные по 3s-критерию. Для сравнения в

табл. 4 также приведены ПО примесей по прямой АЭС-ДПТ методике (ГОСТ 14316-91, общее число определяемых примесей 17) и АЭС-ДПТ методике с отгонкой основы пробы в виде диоксида хлорида молибдена (общее число определяемых примесей 16). Из табл. 4 видно, что ПО примесей по предлагаемой методике на 2 порядка ниже нижних границ определяемых концентраций по ГОСТ 14316-91 и сравнимы с ПО примесей, определяемых в оксиде молибдена по комбинированной АЭС-ДПТ методике (исключением являются Al и Ni, для которых более низкие ПО обеспечивает методика с концентрированием).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определены условия для прямого ААС-ЭТА определения Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni и Pb в высокочистом оксиде молибдена из растворов после разложения проб (~200 мг) в смеси $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{HF} = 0.2 : 1.0 : 0.05$ в микроволновой печи и разработана экспрессная методика ААС-ЭТА определения этих примесей с пределами обнаружения $5 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $7 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-6}$ % мас. соответственно.

Авторы благодарят Пименова В.Г. за выполнение химико-спектрального анализа контрольного образца оксида молибдена по методике [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mikhailik V.B., Henry S., Kraus H. Temperature dependence of CaMoO_4 scintillation properties // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Section A. 2007. V. 583. P. 350-355.
2. Особенности люминесценции и оптические свойства кристаллов MgMoO_4 и $\text{MgMoO}_4:\text{Yb}$ / Д.А. Спасский и [др.] // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106, № 4. С. 625-632.

Таблица 4

Пределы обнаружения примесей ААС-ЭТА и АЭС-ДПТ методами в оксиде молибдена

Примесь	$C_{\text{min}}, \% \text{ мас.}$		
	АЭС-ДПТ* [7]	ААС-ЭТА	АЭС-ДПТ** [10]
Al	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cd	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$	-
Cr	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-
Cu	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Fe	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Mg	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Ni	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Pb	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-

Примечания: * - методика прямого АЭС-ДПТ анализа MoO_3 (ГОСТ 14316-91); ** - концентрирование примесей осуществлялось реакционной отгонкой основы пробы в виде диоксида хлорида молибдена, образующегося при взаимодействии MoO_3 с газообразным хлором; Cd, Cr и Pb не определяют.

3. Intrinsic radiopurity of a Li_2MoO_4 crystal / O.P. Barinova et [al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Section A. 2009. V. 607. P. 573-575.
4. Optical and luminescence studies of ZnMoO_4 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation / V.B. Mikhailik et [al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Section A. 2006. V. 562. P. 513-516.
5. Development of cryogenic phonon detectors based on CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals for direct dark matter search experiments / I. Bavykina et [al.] // Optical materials. 2009. V. 31. P. 1382-1387.
6. Development of CaMoO_4 crystal scintillators for a double beta decay experiment with ^{100}Mo / A.N. Annenkov et [al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Section A. 2008. V. 584. P. 334-345.
7. ГОСТ 14316–91. Молибден. Методы спектрального анализа. М.: Издательство стандартов, 1992. 48 с.
8. Docekal B., Krivan V. Determination of trace elements in high-purity molybdenum trioxide by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1993. V. 8. P. 637-641.
9. Bae Z.U., Lee S. H., Lee S. H. Multi-element trace analysis in molybdenum matrix by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Bull. Korean Chem. Soc. 1995. V. 16, № 8. P. 749-754.
10. Химико-спектральный анализ высокочистого триоксида молибдена / А.Р. Цыганкова и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 9. С. 3-6.
11. Евдокимов И.И., Липатова М.М., Пименов В.Г. Атомно-эмиссионный анализ высокочистых оксидов с концентрированием примесей отгонкой основы пробы при фторировании в автоклаве // Журнал структурной химии. Приложение. 2010. Т. 51. С. 193–197.
12. Физико-химическое моделирование поведения примесей при их концентрировании отгонкой основы пробы триоксида молибдена / В.А. Шестаков и [др.] // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6, № 1. С. 22-26.

ANALYSIS OF THE HIGH PURITY MOLYBDENUM (VI) OXIDE BY ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY

N.I. Petrova, A.R. Tsygankova, A.I. Saprykin

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch Russian Academy of Sciences
Ak. Lavrent'ev ave. 3, Novosibirsk, 630090, Russia*

To enable the analytical control of high-purity molybdenum oxide (VI) manufacturing the electrothermal atomic-absorption spectrometry (AAS-ETA) technique with microwave acid digestion had been developed. Using the AAS spectrometer with Zeeman background correction ensured the limits of detection for Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb in molybdenum trioxide in the range from $4 \cdot 10^{-7}$ to $7 \cdot 10^{-6}$ % wt.

Key words: molybdenum oxide, AAS-ETA analysis, trace analysis.