

УДК 543.51 : 546.882

Особенности применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа высокочистых твердых прекурсоров на основе пентаоксида ниобия

И.Р. Елизарова^{1,2}, С.М. Маслобоева^{1,3}

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН*

² *Апатитский филиал МГТУ*

³ *Кольский филиал Петрозаводского государственного университета*

Аннотация. В работе приведены условия и особенности масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой анализа высокочистого и легированного гадолинием и эрбием пентаоксида ниобия. Рассчитаны метрологические параметры анализа: неопределенность, прецизионность, точность, пределы обнаружения аналитов. Установлено, что увеличение концентрации ниобия в пробах приводит к снижению интенсивности регистрируемого ионного тока аналитов. Показано наличие матричного эффекта от присутствия ниобия в пробе, который начинается с концентрации ионов ниобия, превышающей значение 14-15 ppm. Изотопы, не испытывающие влияния интерференции, имеют хорошую стабильность аналитического сигнала как в пробах с концентрацией менее 15 ppm, так и в пробах с более высокой концентрацией, при этом наблюдается дрейф интенсивности регистрируемого ионного тока во времени.

Abstract. The paper discusses the conditions and peculiarities of inductively coupled plasma mass spectrometry of high-purity and gadolinium- and erbium-alloyed niobium pentoxide. The following metrological parameters for analysis have been calculated: ambiguity, precision, accuracy, and detection limits for analytes. It has been determined that increasing niobium concentration brings about diminishing of intensities of the recorded ionic current in analytes. The matrix effect caused by the presence of niobium in the sample has been shown to appear first at niobium concentrations of 14-15 ppm. The isotopes unaffected by interference have a good stability of analytical signal, both in samples with concentrations of less than 15 ppm and in samples with higher concentrations. Some drift in time of ionic current intensity has been observed.

Ключевые слова: пентаоксид ниобия высокочистый и легированный, масс-спектрометрический анализ с индуктивно-связанной плазмой, дрейф интенсивности, стандартные образцы, метрологические параметры

Key words: high-purity and alloyed niobium pentoxide, mass spectrometry with inductively coupled plasma, drift of intensity, standard samples, metrological parameters

1. Введение

Развитие методов анализа неорганических соединений имеет решающее значение при создании конкурентоспособной технологии особо чистых веществ, используемых, например, в полупроводниковой, оптоволоконной технике, в микроэлектронике. В настоящее время возросли требования к способам аналитического контроля состава веществ как основного критерия их качества и пригодности. Если раньше в чистых веществах достаточно было определять содержание примесей на уровне 10^{-3} - 10^{-4} %, то теперь при производстве полупроводниковых материалов, веществ для получения оптических волокон и элементов микроэлектроники необходимо определять примеси с нижними границами содержания на уровне 10^{-5} - 10^{-7} %.

Оксиды ниобия находят широкое применение в различных областях техники. Так, высокочистый Nb_2O_5 является основным компонентом в синтезе шихты ниобата лития (НЛ), используемой для выращивания монокристаллов, которые характеризуются уникальными электрофизическими, оптическими, нелинейно-оптическими и другими свойствами (Кузьминов, 1975; 1987). Качество этих материалов неразрывно связано с контролем за содержанием примесей, определяемых в исходных продуктах на всех стадиях технологического получения монокристаллов НЛ.

Для анализа ниобиевых матриц используют радиохимические (Шманенкова и др., 1973; Caletka et al., 1988), масс-спектрометрические (Anderson et al., 1992), а также атомно-спектрометрические методы с предварительным концентрированием примесей (Anderson et al., 1992; Stummeyer et al., 1991). Как правило, концентрирование проводят экстракционными методами из фторидных сред (Николаев,

Майоров, 1995; Das, Lahiri, 1991), нашли применение и сорбционные методы. Так, для отделения примесей используют анионообменник AG 1-8X (Imakita et al., 1990) и катионообменник AG 50W-8X (Stummeyer et al., 1991).

Масс-спектрометрический анализ с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) соединений ниобия, в том числе легированных, может быть сопряжен с серьезными трудностями ввиду существенного матричного влияния ниобия на интенсивность аналитического сигнала. Эффект снижения интенсивности может иметь как спектральную природу, так и не спектральную. При анализе наиболее существенным фактором, вызывающим дрейф интенсивности аналитического сигнала к занижению, может оказаться плазмохимическое образование оксидных соединений ниобия и их осаждение в виде стекловидного слоя вокруг отверстий скиммера и эмплера. Первостепенным в этом случае становится выбор предельной солевой концентрации раствора, подаваемого в систему ввода пробы масс-спектрометра. Возможны и другие причины, например, удаление изотопов легких аналитов из зоны ионной оптики и сепарирования вместе с матричными элементами из ионного потока, имеющими значительные массы. Обзор (Карандашев и др., 2012) приводит упоминание многих работ, где исследовались матричные эффекты и способы их нивелирования.

Снижение аналитических сигналов при анализе примесей в пентооксиде ниобия показано в работе (Елизарова, Рыжухина, 2010). Обнаружен матричный эффект при анализе Ca, Fe, Ti, Mg, Si в растворах с содержанием ниобия выше 15 ppm. Наибольшее падение интенсивности при наличии в пробе ионов ниобия наблюдали, начиная с соотношения элемент : ниобий = 1 : 50. Для этих же элементов наблюдался существенный дрейф интенсивности – уменьшение на 30-50 % в течение часа непрерывного пропускания пробы в системе ввода образца масс-спектрометра.

В работе (Grebneva et al., 1998) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) определяли примеси в высокочистом ниобии после сорбционного отделения матрицы пробы на сорбенте Полиоргс VII. Авторам работы удалось провести анализ с пределами обнаружения от 0.1 до 10 ppm.

МС-ИСП анализ после электротермического испарения порошков пентаоксидов ниобия в графитовой кювете с добавками фторирующего агента представлен в работе (Shengging et al., 2004). Здесь же дано описание возможных полиатомных интерференций. Авторы указывают на наличие матричного эффекта при концентрации Nb в растворе пробы, начиная с 140 ppm. При определении Ti, Ta, W, Cr, Ni, Cu, Mn предел обнаружения составил 0.026-1.1 ppb.

Таким образом, практически все литературные данные, имеющиеся на сегодняшний момент, приводят сведения об определении концентрации примесей не на фоне высокого содержания в пробе ниобия, а при использовании его предварительного отделения. Это также отмечено в работах (Kozono, Haraguchi, 2007; Kong-Quan et al., 2004). Авторы указывают, что пределы обнаружения большинства примесных элементов после процедур разделения составляют величины на уровне ppb-ppm.

Данная работа посвящена изучению особенностей применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для определения Ta, Pb, W, Mn, Ni, Cr, Co, V, Mo, Cu, Ti, Si, Al, Mg, Fe, Zr, Sn, Ca, Gd, Er в твердых прекурсорах на основе чистого и легированного различными примесями пентаоксида ниобия и нахождению оптимальных условий анализа этих продуктов.

2. Методика и результаты исследования

В работе использовали пентаоксиды ниобия, полученные при экстракционной переработке редкометалльного сырья в ИХТРЭМС КНЦ РАН, а также сертифицированный Nb₂O₅ Соликамского магниевых завода, ГСО 7357-97. Вскрытие оксидов ниобия осуществляли кислотным разложением с использованием дистиллированных HF и HNO₃ при объемном соотношении 1 : 3. Навеску массой около 70 мг помещали в полипропиленовую пробирку, добавляли сначала фторводородную, а затем азотную кислоту, закрывали пробкой на резьбовом соединении и выдерживали на водяной бане при температуре 70-90 °С до полного растворения. Nb(OH)₅ вскрывали в HNO₃ при таких же условиях. Дистиллированные кислоты получали перегонкой ниже температуры кипения с использованием системы BERGHOF. Для приготовления растворов применяли деионизованную воду (Milli-Q A10 Water Systems) пяти ступеней очистки. Все разбавления проводили 2 %-й азотной кислотой.

Пентаоксиды ниобия, легированные гадолинием и эрбием, вскрыть в полипропиленовых пробирках на водяной бане не удалось. Значительная часть пробы оставалась в виде нерастворимого осадка, что было вызвано упрочнением решетки оксида после легирования и прокаливания при $T \geq 1273$ К. Полностью перевести навеску пробы массой ≈ 100 мг в раствор удалось при использовании в качестве вскрывающего реагента смеси 15 мл серной кислоты и 5 г сульфата аммония при нагревании в стеклянном стакане, накрытом часовым стеклом. Длительность вскрытия – до 8 часов. Раствор пробы

переводили деионизованной водой в полипропиленовую пробирку, добавляли 1-2 мл пероксида водорода медицинского и доводили до метки 50 мл 2 %-й азотной кислотой.

Анализ проб проводили в условиях "чистого блока" на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e. (Perkin Elmer, США). Настройка и оптимизация режимов работы прибора производилась при помощи программного обеспечения ELAN с использованием раствора на основе 2 %-й HNO₃, содержащего 10 ppb: Be, Ce, Co, Bi, Ni, Pb, In, Mg, U (Standard solution, Perkin Elmer, США). Для построения градуировочных зависимостей применяли стандартные мультиэлементные растворы компании Perkin Elmer ("Multi-element ICP-MS Calibration Std"). Фоновую концентрацию ниобия в растворах градуировки задавали добавками раствора, полученного в результате параллельного пробоам кислотного вскрытия Nb₂O₅ марки "А" Соликамского магниевого завода. Контролируемые примеси: Fe, Ca, Si, Ta, Pb, Mg, Ti, Nb, W, V, Mo, Co, Ni, Na, Al, Sb, Mn, Sn, Cr, Cu, Gd, Pr, Nd, Tb, Dy, Er.

Градуировочные зависимости строили из начала координат интенсивность сигнала – концентрация, коэффициент аппроксимации полученных линейных зависимостей составлял 0.9998-0.9999. Среднеквадратичное отклонение результатов анализа в параллельных измерениях составляло менее 3 %.

При приготовлении растворов для построения градуировочных характеристик объем исходных стандартных растворов Perkin Elmer "Multi-element ICP-MS Calibration Std" № 2, 3, 5, указанный в табл. 1, отбирали в пластиковые пробирки с добавленной в них предварительно фоновой концентрацией ионов ниобия, доводили до метки 2 %-й деионизованной азотной кислотой и тщательно перемешивали. 2 %-й раствор азотной кислоты с добавкой фонового матричного компонента – ниобия – использовали как холостой раствор.

Проверку результатов анализа проводили методом добавок и по внешним стандартам, в качестве которых использовали растворы на основе ГСО состава ионов контролируемых аналитов, ГСО пентаоксида ниобия 7357-97 и в качестве образца сравнения применяли сертифицированный пентаоксид ниобия (Соликамский магниевый завод, Пермская область).

Выбор контролируемых примесей в чистом виде и легированных различными элементами пентаоксидах ниобия определялся в соответствии с требованиями ТУ на всех этапах получения экстракционным методом Nb₂O₅.

Условия анализа: аргоновая плазма мощностью 1300-1350 Вт, поток газа распылителя 0.90-1.2 л × мин⁻¹, напряжение ионной линзы 6-11 В, содержание оксидных и двухзарядных ионов не более 3 %, уровень интенсивностей по In, U, Mg, Ce в соответствии с паспортными данными.

Таблица 1. Растворы для построения градуировочных характеристик при определении элементов методом МС-ИСП

Объем аликвоты, 10 ⁻⁶ × дм ³	Массовая доля аналитов в стандартном растворе, ppb (мг × дм ⁻³)	Объем градуировочного раствора, см ³	Массовая доля аналитов в градуировочном растворе, ppb (мг × дм ⁻³)
40	10	10	0.04
60	10	10	0.06
80	10	10	0.08
100	10	10	0.1
200	10	10	0.2
300	10	10	0.3
400	10	10	0.4
500	10	10	0.5
600	10	10	0.6

Характер дрейфа интенсивности сигналов определяли, используя растворы аналитов (0.2 ppb) в течение 1 часа непрерывных измерений пробы, содержащей 56 ppb Nb. Полученные данные представлены на рис. 1.

При анализе ниобийсодержащих проб важным фактором, влияющим на величину погрешности при определении, являлось осаждение ниобия вблизи отверстий сеплера и скиммера. Образующиеся оксиды остекловывались, что приводило к уменьшению диаметра отверстий и влекло за собой снижение чувствительности прибора из-за уменьшения интенсивности регистрируемого ионного тока.

Следующей, не менее важной причиной являлось наличие матричного эффекта, создаваемого ионами ниобия по отношению к легким элементам. Они оказывались "запертыми" между ионизированными изотопами ниобия и отбрасывались вместе с ними квадрупольной системой, что приводило к погрешностям определения, занижая результат.

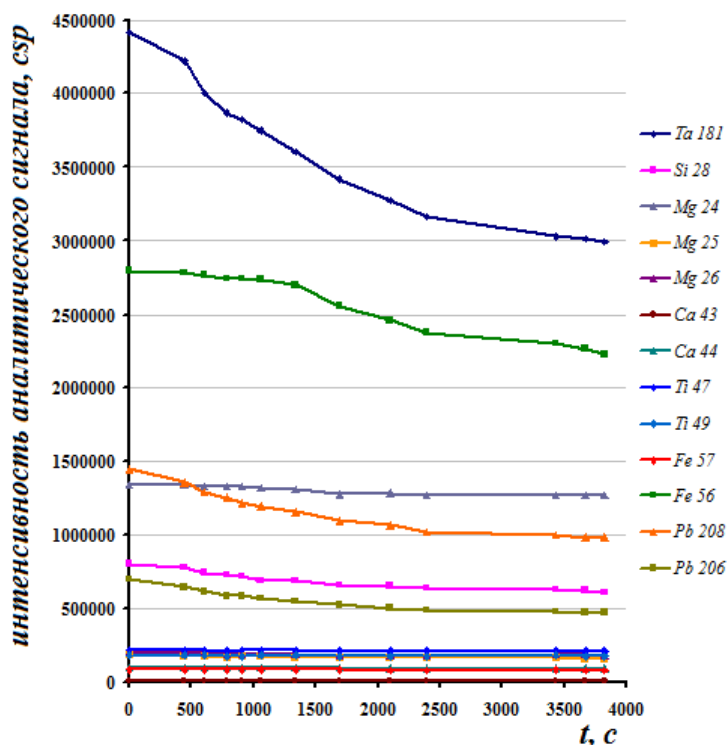


Рис. 1. Дрейф интенсивности сигналов аналитов (0.2 ppm) в течение 1 часа непрерывных измерений пробы, содержащей 56 ppm Nb

Проверка правильности анализа по стандартному образцу состава ионов железа (ГСО 8032-94) показала, что определения концентрации железа на массе изотопов ^{54}Fe и ^{56}Fe дают завышение результатов соответственно в 3.6 и 2.0 раза, что вызвано интерференционным наложением массы полиатомных ионов $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ и $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$. Интересно было заметить, что кроме такого интерференционного искажения интенсивности анализируемого сигнала для ионов ^{54}Fe и ^{56}Fe наблюдался и их значительный дрейф (рис. 1), подобная картина наблюдалась и для других аналитов, исключенных из списка изотопов (рис. 2). Для ^{57}Fe такого дрейфа не было, поэтому именно он был использован для определений концентраций железа. Наложение изотопа ^{28}Si на ^{29}Si дискриминировало сигнал последнего, кроме того, его природная распространенность мала (4.67 %), поэтому определение кремния проводили на ^{28}Si . При анализе свинца и тантала учитывали значительный дрейф их интенсивности в течение времени проведения измерений, вызванный не столько наличием ниобия в матрице пробы, сколько собственным поведением иона. Как и ниобий, эти ионы легко осаждаются на рабочих поверхностях в зоне интерфейса. Причина дрейфа не выяснялась, его влияние устраняли периодической переградуировкой, как только отклонения начинали превышать 10 %. Дрейф интенсивности для тантала не превышал 6 % в течение первых 8 минут непрерывного пропускания пробы через систему ввода. При отклонениях на 3-10 % от значения, установленного в растворе сравнения (раствор стандартного образца состава ионов свинца и тантала ГСО 7012-93 и ICP-AES and ICP-MS Standard, Ta (Perkin Elmer)), проводили математическую коррекцию результатов. Кроме того, для контроля приборного дрейфа интенсивностей в пробы вводили известную концентрацию In в качестве внутреннего стандарта.

Установлено, что матричный эффект от присутствия ниобия в пробе начинается с концентрации, превышающей значение 14-15 ppm, до этого значения изменение концентрации аналитов находится в пределах погрешности метода (рис. 2). Зависимости, приведенные на рис. 2, получали при промывке системы ввода пробы после каждого измерения холостым раствором в течение 2-3 минут, чтобы исключить изменение аналитического сигнала за счет дрейфов. При этом, изотопы, не испытывающие влияние интерференции, имеют хорошую стабильность аналитического сигнала как в пробах с концентрацией менее 15 ppm, так и в пробах с более высокой концентрацией.

Для определения концентрации примесей были выбраны ^{93}Nb , ^{181}Ta , ^{47}Ti , ^{49}Ti , ^{183}W , ^{184}W , ^{57}Fe , ^{44}Ca , ^{26}Mg , ^{51}V , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{55}Mn , ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{65}Cu , ^{59}Co , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{121}Sb , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{23}Na , ^{29}K , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{66}Zn , ^{68}Zn , ^{91}Zn .

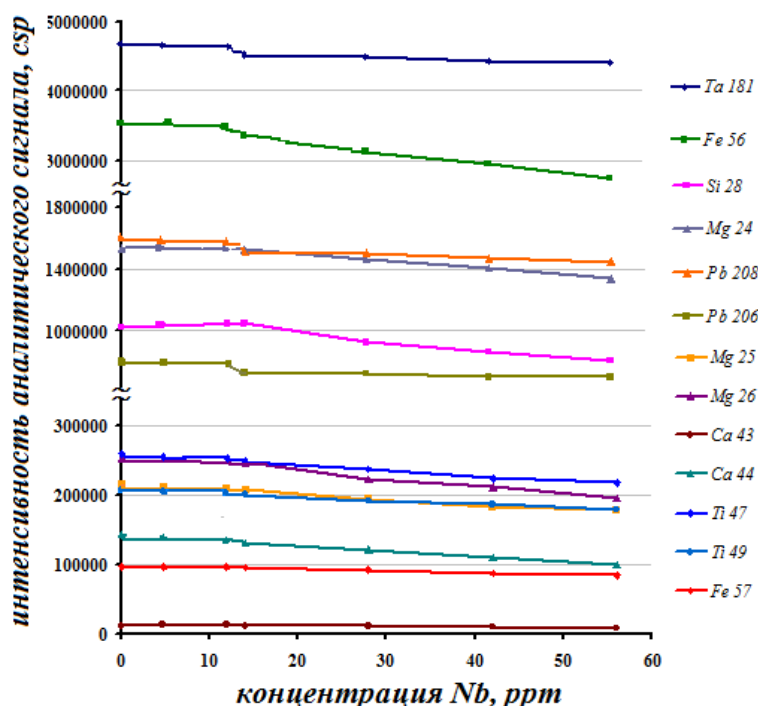


Рис. 2. Падение интенсивности аналитического сигнала контролируемых элементов (по 0.2 ppm) при изменении концентрации Nb в пробе

При анализе свинца учитывали значительный дрейф его интенсивности в течение времени проведения измерений, вызванный не наличием ниобия в матрице пробы, а собственным поведением иона. Причина дрейфа не выяснялась, его влияние устраняли периодической переградуировкой, как только отклонения начинали превышать 10 %. При отклонениях на 3-10 % от значения, установленного в растворе сравнения (раствор стандарта ГСО 7012-93), проводили математическую коррекцию результатов. Кроме того, для учета приборного дрейфа интенсивностей в пробы вводили известную концентрацию In в качестве внутреннего стандарта.

Была проведена проверка сходимости результатов определения при построении градуировочных графиков на фоне растворов, содержащих ниобий и при его отсутствии. Наиболее точные результаты анализа растворов с концентрацией ионов ниобия до $70 \text{ г} \times \text{дм}^3$ получены при использовании градуировочных зависимостей, построенных при добавлении стандартного раствора Perkin Elmer (0.1-0.6 ppm контролируемых элементов) к фоновому раствору, содержащему до 30-56 ppm Nb.

Для оценки неопределенности анализа в условиях промежуточной прецизионности (изменяющиеся факторы – время и оператор) были проанализированы стандартные образцы состава оксида ниобия ГСО 7357-97; СОС 95.333-91. Результаты определений представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Результаты масс-спектрометрического анализа государственного стандартного образца СО-3 (ГСО 7357-97)

Элемент	Аттестованное значение, %	Получено МС-ИСП, %	Неопределенность* δ , %	Относительное стандартное отклонение**, %
W	$(4.8 \pm 1.5) \times 10^{-3}$	3.6×10^{-3}	2.9	1.1
Fe	$(0.99 \pm 0.12) \times 10^{-3}$	0.97×10^{-3}	2.1	3.8
Al	$(0.99 \pm 0.25) \times 10^{-3}$	0.75×10^{-3}	1.3	1.8
Ca	$(0.99 \pm 0.11) \times 10^{-3}$	0.98×10^{-3}	1.0	1.1
V	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	4.8×10^{-4}	1.0	2.1
Co	$(4.9 \pm 1.2) \times 10^{-4}$	4.7×10^{-4}	4.1	3.3
Mn	$(4.9 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	4.3×10^{-4}	4.8	1.2
Cu	$(4.9 \pm 0.23) \times 10^{-4}$	4.7×10^{-4}	4.1	1.3
Ni	$(4.9 \pm 1.0) \times 10^{-4}$	4.8×10^{-4}	2.0	0.5

Элемент	Аттестованное значение, %	Получено МС-ИСП, %	Неопределенность* δ , %	Относительное стандартное отклонение**, %
Cr	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	4.8×10^{-4}	2.0	4.4
Ti	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	2.5×10^{-4}	1.0	1.2
Mg	$(4.9 \pm 1.3) \times 10^{-4}$	4.2×10^{-4}	2.3	3.1
Pb	$(5.0 \pm 1.2) \times 10^{-4}$	0.6×10^{-3}	1.0	1.8
Zr	$(4.94 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	4.87×10^{-4}	0.5	3.8
Sn	$(0.99 \pm 0.17) \times 10^{-4}$	0.85×10^{-4}	3.7	0.7
Zn	$(0.99 \pm 0.22) \times 10^{-3}$	0.80×10^{-3}	3.8	1.8
Bi	$(4.9 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	4.7×10^{-4}	4.1	1.7
Mo	$(5.0 \pm 1.2) \times 10^{-5}$	4.4×10^{-5}	2.3	1.8
As	$(3.0 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	1.9×10^{-3}	5.0	0.9
Ta		0.12		0.8

Анализ государственных стандартных образцов ГСО 7357-97; ОСО 95.333-91 (табл. 2, 3) показал хорошую сходимость результатов измерений с аттестованными значениями концентраций. Это оценивали по величине неопределенности анализа δ (%). Она не превысила 5 % для ГСО 7357-97. Для ОСО 95.333-91 погрешность измерения не более 5 %, кроме железа.

Пределы обнаружения для контролируемых примесей составили 10-50 ppt, их определяли по 3 σ -критерию, используя в качестве фоновых интенсивностей аналитического сигнала аналитический отклик раствора кислот вскрытия проб.

Повторяемость результатов измерений методом МС-ИСП оценивали по данным относительного стандартного отклонения, которое рассчитывали при каждом измерении с использованием возможностей программного обеспечения масс-спектрометра. Статистика проводилась по данным трех реплик в режиме анализа "скачок по пикам" (3 измерения на каждом пике), сканирования пиков проводилось трижды в каждой реплике. Таким образом, при детектировании один результат измерения получали по данным 27 регистраций аналитического сигнала. При этом при анализе каждой разбавленной пробы проводили три единичных измерения. Пробы вскрывали в трех параллелях, в каждой из которых делали три разбавления.

Таблица 3. Результаты масс-спектрометрического анализа государственного стандартного образца СТ (ОСО 95.333-91)

Элемент	Аттестованное значение, %	Получено МС-ИСП, %	Неопределенность* δ , %	Относительное стандартное отклонение**, %
W	0.022	2.1×10^{-2}	4.5	2.4
Fe	0.101	0.108	6.9	4.8
Al	0.015	1.6×10^{-2}	3.0	4.9
Ca	0.184	0.186	1.1	4.9
Co		2.9×10^{-5}		4.1
Mn		5.6×10^{-4}		5.1
Cu		6.8×10^{-4}		4.8
Ni		4.9×10^{-3}		5.2
Cr		3.9×10^{-3}		4.2
Ti	0.285	0.290	1.7	3.0
Mg		1.1×10^{-2}		3.9
Pb		2.7×10^{-4}		4.2
Zr		1.5×10^{-4}		4.9
Zn		1.2×10^{-3}		4.5
Bi		3.5×10^{-6}		5.4
Mo	0.0025	2.6×10^{-3}	4.0	3.3
As		1.3×10^{-3}		4.9
Ta		4.9×10^{-2}		1.5

Примечания. * – за опорное значение принято аттестованное значение в ГСО; ** – определено при $n = 27$ (три измерения трех разбавлений для трех параллельных проб).

После подтверждения правильности результатов МС-ИСП анализа стандартных образцов были проанализированы пробы пентаоксида ниобия марки А (табл. 4), изготовленного на Соликамском магниевом заводе (Пермская область).

Nb_2O_5 по результатам МС-ИСП анализа имел повышенное содержание Ti, которое превышало значение, установленное в сертификате. Уровень содержания остальных примесей либо соответствовал приведенным в сертификате, либо был ниже. Дополнительно к имеющимся сертифицированным сведениям были определены значения концентраций Sb, Zn и Zr.

Оценка точности и воспроизводимости результатов МС-ИСП по ГСО позволила перейти к анализу проб твердых прекурсоров на основе пентаоксида ниобия как чистого, так и легированного различными элементами. Легированные твердые прекурсоры Nb_2O_5 для синтеза шихты ниобата лития и выращивания из нее монокристаллов высокого оптического качества с использованием экстракционной технологии получали в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН способами, описанными в работах (Маслбоева и др., 2011; 2012). Получение высокочистого оксида ниобия (V) представлено в работе (Маслбоева, Арутюнян, 2010).

В табл. 5 приведены, в качестве примера, результаты анализов двух проб высокочистого пентаоксида ниобия, полученного в ИХТРЭМС КНЦ РАН, выполненных методом атомно-эмиссионной спектрометрии (СА) на приборе ДФС-13 по специальной методике, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН и методом МС-ИСП. Показано, что результаты анализа при определении концентрации примесей в пентаоксиде ниобия для двух независимых методов из твердой пробы и из пробы, переведенной в раствор, хорошо согласуются между собой.

В табл. 6, 7 приведены результаты рентгенофлуоресцентного и масс-спектрометрического анализов. Видно, что прецизионность РСФА и МС-ИСП при определении Gd достигает 97 %, при определении Er – 96 %.

Данные хорошо согласуются с расчетными значениями, определенными исходя из навески введенной легирующей примеси на стадии получения прекурсора Nb_2O_5 . При принятии в качестве опорного значения расчетных значений концентрации легирующей добавки в прекурсор точность анализов составила при определении Gd для РСФА 85-98 %, для МС-ИСП 88-97 %, при определении Er для РСФА 88-98 %, для МС-ИСП 89-98 %.

Таблица 4. Результаты масс-спектрометрического анализа пентаоксида ниобия марки А (Соликамский магниевый завод, Пермская область)

Элемент	Концентрация элементов, %		
	Пентаоксид ниобия марки А по ТУ, не более	По данным изготовителя, не более	По данным МС-ИСП (ИХТРЭМС)
W	0.0001	0.0001	0.00008
Si	0.001	0.001	0.001
Fe	0.0002	0.0002	<0.001
Al	0.0002	0.0002	0.00006
Ca	Не регламентируется	Нет данных	0.002
V	0.00005	0.00001	0.00001
Co	0.00005	0.00001	0.00001
Mn	0.00005	0.00001	0.00002
Cu	0.0002	0.0001	0.00001
Ni	0.00005	0.00005	0.00004
Cr	0.00005	0.00005	0.00003
Ti	0.001	0.0005	0.003
Mg	0.0003	0.0002	0.00007
Pb	0.00005	0.00005	0.00002
Zr	Не регламентируется	Нет данных	0.000004
Zn	Не регламентируется	Нет данных	0.0005
Mo	0.00005	0.00005	0.00001
Ta	0.05	0.02	0.006
Sb	Не регламентируется	Нет данных	0.00001

Таблица 5. Результаты масс-спектрометрического и спектрального анализа высокочистого Nb₂O₅

Элемент	Концентрация в пробе, %			
	1 проба		2 проба	
	Метод МС-ИСП	СА	Метод МС-ИСП	СА
Ti	4.5×10^{-4}	$<1 \times 10^{-3}$	5.63×10^{-4}	$<6 \times 10^{-4}$
Si	5×10^{-4}	1.3×10^{-3}	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$
Cr	1.2×10^{-5}	$<1 \times 10^{-4}$	7.1×10^{-4}	3.0×10^{-4}
Ta	2.7×10^{-3}	–	3.76×10^{-2}	–
K	3.7×10^{-4}	–	$<5 \times 10^{-4}$	–
Fe	5.1×10^{-4}	5.0×10^{-4}	2.07×10^{-1}	1.8×10^{-1}
V	Не определяли	–	$<5 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-4}$
Cu	0.8×10^{-4}	$<1 \times 10^{-4}$	5.85×10^{-5}	$<3 \times 10^{-4}$
Pb	3.4×10^{-4}	4.5×10^{-4}	4.11×10^{-5}	$<5 \times 10^{-4}$
Al	2.3×10^{-5}	–	$<1 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-4}$
Mg	5×10^{-5}	–	3.89×10^{-4}	7.0×10^{-4}
Sn	8.6×10^{-5}	$<1 \times 10^{-4}$	Не определяли	–
Ni	Не определяли	–	3.13×10^{-5}	$<3 \times 10^{-4}$
Mo	Не определяли	–	4.09×10^{-6}	$<5 \times 10^{-4}$
Mn	4×10^{-5}	$<1 \times 10^{-4}$	9.95×10^{-4}	1.0×10^{-3}
W	1.5×10^{-5}	–	2.27×10^{-5}	–
Co	Не определяли	–	7.1×10^{-6}	$<5 \times 10^{-4}$
Ca	3.2×10^{-2}	–	Не определяли	–

Таблица 6. Сопоставление результатов РСФА и МС-ИСП анализов твердых прекурсоров Nb₂O₅, легированных Gd

Массовая доля Gd в Nb ₂ O ₅ , %			Точность**, %		Прецизионность, %
Расчетные данные*	РСФА	МС-ИСП	РСФА	МС-ИСП	
0.11	0.105	0.102	95	93	97
0.55	0.566	0.497	97	90	88
1.10	0.934	0.970	85	87	96
1.77	1.80	1.87	98	94	96
3.30	3.45	3.56	95	92	97
3.85	4.08	3.90	94	99	96

Примечания. * – расчет проведен по навеске легирующей примеси, введенной на стадии получения прекурсора Nb₂O₅, ** – принятое опорное значение – расчетные данные.

Таблица 7. Сопоставление результатов РСФА и МС-ИСП анализов твердых прекурсоров Nb₂O₅, легированных Er

Массовая доля Er в Nb ₂ O ₅ , %			Точность**, %		Прецизионность, %
Расчетные данные*	РСФА	МС-ИСП	РСФА	МС-ИСП	
0.1	0.116	0.109	84	91	94
0.5	0.520	0.487	96	97	94
1.0	0.958	1.11	96	89	86
1.5	1.64	1.53	91	98	93
2.0	2.23	2.14	88	93	96
3.0	2.94	3.07	98	98	96

Примечания. * – расчет проведен по навеске легирующей примеси, введенной на стадии получения прекурсора Nb₂O₅, ** – принятое опорное значение – расчетные данные.

3. Заключение

Показаны условия проведения анализа высокочистого и легированного пентооксида ниобия без разделения матрицы пробы и аналитов, рассчитаны метрологические параметры: неопределенность, прецизионность, точность, пределы обнаружения.

Определено, что увеличение концентрации ниобия в пробах приводит к снижению интенсивности регистрируемого ионного тока аналитов, поэтому в градуировочные растворы необходимо вводить ионы ниобия с учетом его концентрации в растворах, поступающих в масс-спектрометр, учитывая соотношение Nb : аналит.

Установлено наличие матричного эффекта от присутствия ниобия в пробе, который начинается с концентрации ионов ниобия, превышающей значение 14-15 ppm. Изотопы, не испытывающие влияние интерференции, имеют хорошую стабильность аналитического сигнала как в пробах с концентрацией менее 15 ppm, так и в пробах с более высокой концентрацией.

Имеется дрейф интенсивности регистрируемого ионного тока во времени. Необходимо проводить оперативный контроль измерений по схеме: три пробы – раствор сравнения.

Благодарности. Авторы выражают признательность сотрудникам аналитического отдела ИХТРЭМС КНЦ РАН Т.Е. Щур, С.Н. Калининой, О.Н. Владимировой, О.В. Рыбалкиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта "Ведущие научные школы" (проект НШ 1937.2012.3).

Литература

- Anderson S.T.G., Robert R.V.D., Farrer H.N.** Determination of trace impurities in tantalum oxide and niobium oxide by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrum*, v. 7, p. 1195-1999, 1992.
- Caletka R., Haunsbeck R., Krivan V.** Trace characterization of tantalum by NAA involving pre- and post-irradiation separations. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 120, p. 319-333, 1988.
- Das N.R., Lahiri S.** Liquid ion exchangers and their uses in the separation of zirconium, niobium, molybdenum, hafnium, tantalum and tungsten. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 9, N 2, p. 337-381, 1991.
- Grebneva O.N., Shchetinina N.I., Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Myasoedova G.V., Kuz'min N.M.** Inductively coupled plasma atomic emission determination of impurities in high-purity niobium and tantalum oxides after separation of the matrix on a Polyorgs VII Sorbent. *J. of Analytical Chemistry*, v. 53, N 1, p. 79-83, 1998.
- Imakita T., Fundagawa N., Kubota M.** Determination of trace impurities in high-purity niobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after anion-exchange separation. *Analyst*, v. 115, p. 1185-1189, 1990.
- Kong-Quan T., Hong-Mei H., Wei-Jie Z., Ya-Qin L., Jun-Sheng F., Li-Ming Y.** Determination of trace impurities high-purity niobium and tantalum matrices by inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, v. 3, p. 19, 387-391, 2004.
- Kozono S., Haraguchi H.** Determination of ultratrace impurity elements in high purity niobium materials by on-line matrix separation and direct injection/inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Talanta England*, v. 72, N 5, p. 1791-1799, 2007.
- Shengging L., Bin H., Zucheng J.** Direct determination of trace impurities in niobium pentaoxide solid powder with slurry sampling fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 3, p. 387-391, 2004.
- Stummeyer J., Wunsch G., Fresenius Z.** Bestimmung von Element Spuren in Niob durch ICP-AES und ICP-MS mit und ohne Spuren-Matrix-trennung. *Anal.Chem.*, v. 340, p. 269-277, 1991.
- Елизарова И.Р., Рыжухина Н.А.** Масс-спектрометрия пентаоксида и реконструктов ниобия. *Всеросс. конф. с междунар. участием "Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов"*. 28 ноября – 1 декабря 2010 г. Апатиты, с. 206-208, 2010.
- Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.** Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, т. 78, № 1, ч. 1, с. 17-30, 2012.
- Кузьминов Ю.С.** Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. *М., Наука*, 224 с., 1975.
- Кузьминов Ю.С.** Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. *М., Наука*, 264 с., 1987.
- Маслбоева С.М., Арутюнян Л.Г.** Получение высокочистого оксида ниобия (V) при разложении ортониобата лития во фторидно-серноокислотной среде. *Вестник МГТУ*, т. 13, № 4/2, с. 907-912, 2010.

- Маслобоева С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я.** Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn^{2+} для выращивания монокристаллов ниобата лития. *Цветные металлы*, № 5, с. 89-92, 2012.
- Маслобоева С.М., Маслобоев В.А., Арутюнян Л.Г., Балабанов Ю.И.** Способ разложения отходов производства монокристаллов соединений тугоплавких металлов с литием. Пат. № 2221746 РФ, МПК⁷ С 01 D 15/00, С 01 G 33/00, 35/00. *Бюл.изобр.*, № 2, 2004.
- Маслобоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г.** Синтез и исследование строения оксида ниобия (V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} . *Журн. неорганической химии*, т. 56, № 8, с. 1264-1268, 2011.
- Николаев А.И., Майоров В.Г.** Экстракция ниобия и тантала. *Апатиты, КНЦ РАН*, 210 с., 1995.
- Шманенкова Г.И., Фирсов В.И., Щелкова В.П., Щулепников М.Н.** Активационное определение примесей в ниобии и его соединениях. *Журн. аналит. химии*, т. 28, № 2, с. 323-327, 1973.