

Современные тенденции применения и аналитического контроля ниобия и тантала. Краткий обзор

М.Н.Филиппов, д. ф. - м. н.^{1,2}, Л.Ю. Межевая^{2,3,4},
В.Б.Барановская, д. х. н.^{1,2,3}

УДК 543.42.062:543.423.1: 543.427.4: 543.51

Современная промышленность связана с применением не только новых перспективных материалов и технологий, но и развитием традиционных, эффективность которых подтверждена значительным производственным опытом. Краеугольным камнем большинства технологий является достоверность результатов аналитического контроля промышленного процесса.

В работе рассмотрены отечественные и зарубежные требования к одним из наиболее востребованных видов редких тугоплавких металлов: ниобию и танталу, а также материалам на их основе. Показана стандартизованная нормативная база методик аналитического контроля. Обобщена информация о современных аналитических методах, опубликованных в периодической научно-технической литературе. Даны краткие описания методов и их характеристики.

Анализ способов контроля ниобия и тантала и материалов на их основе выявил наиболее распространенные методы (ИСП-АЭС, ИСП-МС) и присущие им достоинства и ограничения. Весьма выгодны и перспективны твердофазные методы анализа, а именно рентгенофлуоресцентный. Одновременное определение всех элементов, широкий диапазон концентраций от 10^{-4} до 100%, отсутствие длительной и трудоемкой пробоподготовки, экспрессность анализа, неразрушающий характер метода, отсутствие необходимости применять адекватные стандартные образцы в случае использования метода фундаментальных параметров (МФП) – все это является неоспоримым преимуществом РФА в характеристике ниобия и тантала, как и большинства других тугоплавких материалов.

Ключевые слова: тантал и ниобий и материалы на их основе, твердофазные методы анализа, рентгенофлуоресцентный анализ, редкие тугоплавкие металлы

Введение

Важнейшие материалы современной наукоемкой промышленности – редкие тугоплавкие металлы, которые влияют на прогресс в науке и технологии.

В настоящий момент есть серьезные предпосылки для активизации добычи и переработки отечественного сырья, получения новых перспективных материалов для ядерной, аэрокосмической, электротехнической, медицинской и других сфер жизнедеятельности человека.

Ниобий по комплексу важнейших физико-химических, механических и технологических свойств является наиболее перспективным материалом для новой техники, поскольку обладает высокой механической и жаропрочностью [1]. Уникальные свойства делают ниобий и его сплавы ценным

¹ Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН.

² НИТУ МИСиС.

³ АО «Гиредмет» им. Н. П. Сажина.

⁴ karpukhina.lilya@mail.ru.

материалом в атомной энергетике, ракетной технике и радиоэлектронной промышленности [2].

Тантал устойчив к действию всех органических и практически всех минеральных кислот: соляной, серной, азотной, фосфорной. Помимо тугоплавкости, пластичности, прочности, он обладает высоко развитой поверхностью, благодаря чему имеет высокие коэффициенты теплопередачи и поглощения газов. Свойство химической стойкости позволило использовать тантал в электротехнической и электровакуумной отраслях промышленности (образование анодной пленки) [3].

Требования к химическому составу материалов на основе ниобия и тантала обширны и разнообразны [4–12] и регламентированы как отечественными нормативными документами, так и зарубежными стандартами.

Эффективное применение этих материалов во многом зависит от аналитического контроля их качества. Методы аналитического контроля сопровождают весь жизненный цикл производства: от добычи редкометалльного сырья, получения полупродуктов до выпуска готовой промышленности и переработки отходов.

В статье обобщены сведения о современных методах аналитического контроля ниобия и тантала, включающих стандартизованную базу, комплекс аттестованных методик, внесенных в Федеральный реестр ФГИС «Аршин», и научно-исследовательских работах, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах.

Нормативная база аналитического контроля ниобия и тантала

Всплеск интереса к редким тугоплавким металлам произошел в середине прошлого века. В 50-е годы страна оправилась от войны и начала стремительно развивать образование, науку и промышленность. В это время стала понятна роль редких металлов в жизни современного государства. Возникла проблема производства, в том числе тугоплавких редких металлов (ниобия, тантала, циркония, гафния и др.). На смену химическим методам анализа пришли физические, в первую очередь, спектральный анализ. К концу 70-х – середине 80-х годов были разработаны основные методические подходы к анализу тугоплавких металлов и материалов на их основе, которые легли в основу государственных стандартов. В табл. 1 представлена отечественная нормативная база аналитического контроля качества ниобия и тантала и материалов на их основе.

Основные направления физических, химических и комбинированных методов с инструментальным окончанием анализа представлены в табл. 2.

Как видно из этой таблицы, в анализе ниобия и тантала и материалов на их основе часто применяются методы ИСП-АЭС и ИСП-МС. Метод ИСП-АЭС хорошо зарекомендовал себя в анализе образцов на основе тугоплавких металлов. Он обладает высокой чувствительностью и воспроизводимостью, имеет широкий диапазон концентраций. Важное преимущество – доступность оборудования для проведения такого анализа, а также возможность приготовления модельного раствора, соответствующего по составу исследуемому образцу.

Особое место в анализе методами ИСП-АЭС, ААС и ИСП-МС занимает пробоподготовка, а именно количественный перевод образца в раствор. Наиболее простой способ – прямое разложение образца в смесях кислот [18], [23], [32]. Из-за химической стойкости исследуемых материалов применяются наиболее агрессивные смеси кислот с участием фтороводородной кислоты. Это требует повышенного внимания к безопасности проведения пробоподготовки, дополнительного вспомогательного оборудования (например, система ввода образцов для

Список сокращений и условных обозначений

ДАЭС – дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ТР-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-МС-ЛА – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией

ИСП-МС-ЭТИ – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с электротермическим испарением

ИМС – искровая масс-спектрометрия

ААС – атомно-адсорбционная спектрометрия

ЭТААС – атомно-адсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией

РФА – рентгенфлуоресцентный анализ

РФА ПВО – рентгенфлуоресцентный анализ с полным внешним отражением

Таблица 1. Нормативная база аналитического контроля качества ниобия и тантала и материалов на их основе

№ п/п	Название методики / ГОСТ	Объект	Метод анализа	Определяемый элемент
1	ГОСТ 25278.15-87	Сплавы на основе ниобия	РФА	Zr, Mo, W, Ta
2	ГОСТ 25278.17-87	Сплавы на основе ниобия	ИСП-АЭС	W, Mo, Zr, Ta, Al, Si, Fe, Ti
3	ГОСТ 25278.11-82	Сплавы на основе ниобия	ДАЭС	Si, Fe, Al, Ti, Ca
4	ГОСТ 18385.7-89, ГОСТ 18385.6-89, ГОСТ 18385.1-79	Ниобий	ДАЭС	Ta, W, Mo
5	ГОСТ 18184.4-79	Ниобия пятиокись	Экстракционно-фотометрический	Ta ₂ O ₅
6	ГОСТ 25278.13-87	Сплавы на основе ниобия (Mo не более 10%, Zr не более 2%, Ta не более 10%) Сплавы на основе тантала и гафния (Re не более 1,5%, Nb не более 10%)	Колориметрический	W
7	МКХА-V.1.10	Титан, ванадий, хром, марганец, железо, никель, кобальт, цинк, цирконий, молибден, ниобий, гафний, тантал, вольфрам, рений, свинец	ИМС	Все примеси
8	ГОСТ 15933.6-90	Феррониобий	Экстракционно-фотометрический	Ta
9	ГОСТ 18385.4-79	Ниобий	Экстракционно-фотометрический	Ta
10	ГОСТ Р 50233.5-92	Ниобия пятиокись	ДАЭС	Al, V, Fe, Co, Mn, Mg, Cu, Ni, Sn, Ti, Cr, Mo, W
11	ГОСТ Р 50233.4-92	Ниобия пятиокись	ДАЭС	Ti, Si, Fe, Ni, Al, Mg, Mn, Co, Cr, Pb, Zr
12	ФР.1.31.2022.43537 М 07-003-2020. Методика измерений. СМК. Пробы сплавов и лигатур ниобийсодержащих. Определение содержания ниобия, алюминия, железа, меди, никеля, хрома, тантала, циркония, вольфрама, молибдена, марганца, ванадия, кобальта, иттрия, бора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	Сплавы и ниобийсодержащие лигатуры	ИСП-АЭС	Nb, Al, Fe, Cu, Ni, Cr, Ta, Zr, W, Mo, Mn, V, Co, Y, B.
13	ФР.1.31.2017.27148 Феррониобий. Определение массовой доли олова. Фотометрический метод. НДИ МХ-0313-2012	Феррониобий	Фотометрический	Sn
14	ФР.1.31.2011.09353 МКХА феррониобия. Определение массовых долей алюминия, кремния и титана атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой при входном контроле	Феррониобий	ИСП-АЭС	Al, Si, Ti
15	ФР.1.31.2006.02925 АМ 05757665-72-308-2006. МКХА феррониобия. Определение массовой доли алюминия и титана атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой при входном контроле качества продукции	Феррониобий	ИСП-АЭС	Al, Ti

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	Название методики / ГОСТ	Объект	Метод анализа	Определяемый элемент
16	ФР.1.31.2002.00448. АМ 72-240-97 МКХА феррониобия. Определение массовой доли ниобия термометрическим методом	Феррониобий	Термометрический	Nb
17	ФР.1.31.2012.12981 МВИ массовых долей элементов в лигатуре ниобий-алюминий на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой	Лигатура ниобий-алюминий	ИСП-АЭС	Nb, Al
18	ФР.1.31.2008.04798 МКХА. Феррониобий. Определение массовой доли мышьяка. Фотометрический метод	Феррониобий	Фотометрический	As
19	ФР.1.31.2008.04797 МКХА. Феррониобий. Определение массовой доли фосфора. Фотометрический и экстракционно-фотометрический методы	Феррониобий	Фотометрический, экстракционно-фотометрический	P
20	ФР.1.31.2008.04795 МКХА. Феррониобий. Определение массовой доли титана. Фотометрический метод	Феррониобий	Фотометрический	Ti
21	ФР.1.31.2008.04794 МКХА. Феррониобий. Определение массовой доли кобальта. Фотометрический метод	Феррониобий	Фотометрический	Co
22	ФР.1.31.2008.0479 МКХА. Феррониобий. Определение массовой доли кобальта. Атомно-абсорбционный метод	Феррониобий	ААС	Co
23	ФР.1.31.2008.04788 МКХА. Феррониобий. Определение массовой доли олова. Фотометрический метод	Феррониобий	Фотометрический	Sn
24	ФР.1.31.2008.04787 МКХА. Феррониобий. Определение массовой доли алюминия. Титриметрический метод	Феррониобий	Титриметрический	Al
25	ФР.1.31.2006.02756 НДИ. МКХА, Феррониобий. Определение массовой доли железа. Титриметрический метод	Феррониобий	Титриметрический	Fe
26	ФР.1.31.2011.09813 Методика атомно-эмиссионного определения алюминия, железа, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, никеля, олова, свинца, тантала, титана, циркония и хрома в ниобии и его оксиде	Ниобий, оксид ниобия	ИСП-АЭС	Al, Fe, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Sn, Pb, Ta, Ti, Zr, Cr
27	032ХС-2014	Тантал	ИСП-МС	Al, Ba, V, Bi, W, Hf, Fe, Ir, Y, Ca, Co, Mn, Mg, Cu, Mo, Na, Ni, Nb, Sn, Re, Pb, Ag, Sc, Ti, Zn, Zr, Cr
28	ГОСТ 18904.1-89	Тантал и его окись.	Фотометрический	Mo, W
29	ГОСТ 18904.8-89	Тантал и его окись	ДАЭС	W, Ca, Co, Cu, Mo, Na
30	ГОСТ 18904.6-89	Тантал и его окись	ДАЭС	Al, V, Fe, Ca, Si, Mn, Mg, Cu, Ni, Nb, Sn, Ti, Zr, Cr
31	ФР.1.31.2023.45770 Методика измерений-032ХС-2014 Массовые доли элементов-примесей в тантале, выпускаемом по ТУ 1875-052-72386442-2013. Методика измерений методом масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой	Тантал	ИСП-МС	Al, Ba, V, Bi, W, Hf, Fe, Y, Ca, Co, Mn, Vg, Cu, Mo, Na, Ni, Nb, Sn, Re, Pb, Ag, Sc, Ti, Zn, Zr, Cr

Таблица 2. Методы анализа ниобия и тантала и материалов на их основе

Метод	Определяемый элемент	Объект анализа	Краткое описание / метрологические характеристики	Источник
Спектрофотометрический	Si	Ta Nb	Разложение образца в фтористоводородной кислоте с последующей отгонкой и сорбцией тетрафторида кремния. Анализ тетрафторида кремния. Предел обнаружения кремния на уровне 0,6 млн ⁻¹	[13]
	W	Ta Ta ₂ O ₅	Разложение образца в смеси фтористоводородной, азотной и серной кислот. Перевод вольфрама в вольфрам-тиоцианатный комплекс с последующей экстракцией его изопропиловым эфиром. Измерение оптической плотности полученного комплекса вольфрама на уровне 10 млн ⁻¹	[14]
	Nb	Ta	Разложение образца в смеси фтористоводородной и соляной кислот. Экстрагирование ниобия гексоном, молибдена и вольфрама оксин-хлороформным раствором из аммиачно-цитратного раствора. Измерение оптической плотности полученного комплекса ниобия. В работе исследовалась степень извлечения следовых количеств ниобия из тантала. Максимальная степень извлечения на уровне 80%	[15]
Спектрометрический на W-проволокe	Cu	Ta	Разложение образца в фтористоводородной кислоте с последующей сорбцией раствора на катионнообменной смоле. Адсорбированную медь элюировали соляной кислотой. Полученный раствор измеряли. Предел обнаружения меди на уровне 0,05 млн ⁻¹	[16]
Фотометрический	Ta	Сплавы на основе ниобия	Разложение образца в серной кислоте с добавлением сернокислого аммония. Введение в раствор пирогаллола и измерение оптической плотности. Диапазон определяемых содержаний тантала 1,0–5,0% масс. долей	[17]
ЭТААС	Na, K	Ta	Разложение образца в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Анализ калия и натрия в графитовой печи с использованием модификатора матрицы для калия гидроксида аммония. Предел обнаружения натрия на уровне 0,005 млн ⁻¹ , калия на уровне 0,006 млн ⁻¹	[18]
ЭТААС	F	Nb ₂ O ₅	Анализируемые образцы суспендировали в 0,5% азотной кислоте с добавлением нитрата или ацетата кальция в ультразвуковой ванне. Полученную суспензию вводили в графитовую кювету. При пирогидроллизе выделившийся фтор потоком газа отводился в колбу. Фтор определяли фотометрически по реакции фторид-иона и лантан-ализарин-комплексона. Далее измеряли экстинкцию в кювете диаметром 10 мм при длине волны 620 нм. Предел обнаружения фтора в пересчете на пробу на уровне 5 млн ⁻¹	[19]
ТР-АЭС	Nb	Ta	Прямое определение образца без предварительной пробоподготовки. Предел обнаружения ниобия на уровне 2 млн ⁻¹	[20]
ИСП-АЭС	Fe, Cr, Ni, Ti, Nb, Al, Ca, Cu, Mn, Co, Mg, B, P, S, Zr, Mo, W, Si	Танталовый порошок, Ta ₂ O ₅ , K ₂ TaF ₇	Образцы растворяли в фтористоводородной кислоте в системе микроволнового разложения. Тантал экстрагировали циклогексаном. Следы примесей анализировали в водной фазе. Предел обнаружения примесей на уровне 0,006 млн ⁻¹	[21]

Таблица 2. Продолжение

Метод	Определяемый элемент	Объект анализа	Краткое описание / метрологические характеристики	Источник
ИСП-АЭС	Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Y и La, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sr, Ti, Zr Ta, K, Sb, W	Ta, Ta ₂ O ₅ , Nb, Nb ₂ O ₅	Предложены аналитические схемы определения микроэлементов в особо чистых ниобии, тантале и их оксидах. Схемы основаны на микроволновом растворении металлов и оксидов с последующим определением примесей в растворах. Рассмотрены возможности межэлементных и внепиковых поправок на фон в анализе. Пределы обнаружения для прямого определения находятся в диапазоне 0,4 млн ⁻¹ для Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Y, La. Для B, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sr, Ti, Zr и Ta от 2,0 до 10,0 млн ⁻¹ ; а для K, Sb и W-20 млн ⁻¹	[22]
	Nb	Ta	Разложение образца во фтористоводородной кислоте. Определение ниобия. Предел обнаружения ниобия на уровне 0,9 млн ⁻¹	[23]
	Si	Танталовый порошок, Ta ₂ O ₅ , K ₂ TaF ₇	Разложение образца во фтористоводородной кислоте. Частичное осаждение тантала купфером. Выбор линии кремния без интерференции тантала	[24]
ИСП-АЭС	Fe, Mn, Cr, Cu, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Ti, Zr W	Ta	Изучены матричный эффект и спектральная интерференция тантала в ИСП-АЭС. Исследованы скорость сепарации, концентрация и объем элюента. Предложен метод определения примесей в высокочистом тантале и его оксиде. Извлечение элементов-примесей составляет от 90%	[25]
	Zr, Mo, Cu, Mn, Mg, Co, W, Ca, B, Al	Ta	Исследуется влияние тантала на определение следовых количеств примесей в растворах, содержащих тантал от 1 000 до 20 000 мг/л. Пределы обнаружения примесей на уровне 1 млн ⁻¹	[26]
	Na, Ca, Si, Mo, Ti, Ca, Fe, B, Zn, Ba	Nb, Nb ₂ O ₅ , NbF ₅	Сплавление образца с Li ₂ B ₄ O ₇ с последующим разложением в серной кислоте с добавлением метанола. Определение примесей. Пределы обнаружения примесей на уровне 100 млн ⁻¹	[27]
	Ta, Ti, W, Zr, Hf, V, Mo, Fe, Cr	Nb и его соединения	Растворение образца во фторидных средах с добавлением щавелевой кислоты и перекиши водорода. Получение водорастворимого комплекса ниобиевой-танталовой кислоты (Nb ₂ O ₅ (Ta ₂ O ₅)·xH ₂ O. Анализ примесей. Пределы обнаружения тантала на уровне 10 млн ⁻¹ , остальных примесей – 100 млн ⁻¹	[28]
	Ta	Nb и его соединения	Экстракция ниобия и тантала метилизобутилкетонем из фторидных растворов. Дальнейшее концентрирование Ta с повторной экстракцией в водную фазу с оксалатом аммония. Предел обнаружения тантала на уровне 0,01млн ⁻¹	[29]
ИСП-АЭС	Al, Ca, Si, Mg, Mn, Ti, Zr, Fe, Cu в TaCl ₅ ; Ni, Cr, Co, Mn, Mo, V, Pb, W, Cu, Mg, Al, Sn, Fe, Ti, Ta в NbCl ₅	TaCl ₅ , NbCl ₅	Перевод пентахлоридов ниобия и тантала в оксиды путем гидролиза. Анализ примесей. Пределы обнаружения примесей на уровне 0,5 млн ⁻¹	[30]
	Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn	Феррониобий	Исследованы способы оптимизации микроволновой пробоподготовки образца	[31]
	Nb	Ta	Разложение образца в фтористоводородной кислоте. Измерение ниобия. Выбор аналитической линии ниобия 269,706 нм, создание многокомпонентной модели спектральной подгонки. Предел обнаружения ниобия на уровне 0,0009 млн ⁻¹	[32]

Таблица 2. Продолжение

Метод	Определяемый элемент	Объект анализа	Краткое описание / метрологические характеристики	Источник
ИСП-МС	P	Ta, Ta ₂ O ₅	Разложение образца в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Сорбция тантала, элюирование фосфат-иона и сосаждение его с гидроксидом висмута. Растворение осадка в соляной кислоте и определение фосфора. Предел обнаружения фосфора на уровне 0,001 млн ⁻¹	[33]
	Ti, Zr, Mn, Nb, W, Pb	Ta ₂ O ₅	Разложение образца в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Сорбция тантала на высокоосновной смоле. Анализ примесей. Пределы обнаружения примесей на уровне: Ti 3,8 млн ⁻¹ , Zr 0,13 млн ⁻¹ , Mn 0,01 млн ⁻¹ , Nb 1 млн ⁻¹ , W 0,06 млн ⁻¹ , Pb 0,12 млн ⁻¹	[34]
	Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Cd, In, Ba, Pb, Bi, Th, U, V, Ti, V, Ge, As, Zr, Mo, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl	Nb, Nb ₂ O ₅	Разложение образца в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Сорбция ниобия на сильноосновной смоле. Анализ примесей. Пределы обнаружения примесей на уровне 0,001 млн ⁻¹	[35]
	Li, Na, Mg, Mn, Co, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Cd, In, Ba, Tl, Pb, Bi	Ta ₂ O ₅	Разложение образца в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Растворы пропускали через катионообменную колонку. Адсорбированные элементы-примеси элюировали смесью фтористоводородной и азотной кислот, элюат измеряли. Пределы обнаружения примесей на уровне 0,00003 млн ⁻¹ 0,006 млн ⁻¹	[36]
	B	Ta, Ta ₂ O ₅ , TaCl ₅	Разложение образца в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Растворы пропускали через сильноосновную смолу Адсорбированный бор элюировали соляной кислотой, элюат измеряли. Предел обнаружения бора на уровне 0,013 млн ⁻¹	[37]
ИСП-МС	Все примеси	Высоко-чистый Nb ₂ O ₅ ; Nb ₂ O ₅ , легированный гадолинием и эрбием	Проведены исследования зависимости сигналов примесей от матричного влияния ниобия. Установлено, что увеличение концентрации ниобия в пробах приводит к снижению интенсивности регистрируемого ионного тока аналитов. Матричный эффект от присутствия ионов ниобия начинается с концентрации ионов ниобия, превышающей 14–15 млн ⁻¹	[38]
	Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Ti, Cr, Zr, Mo	Сплавы на основе ниобия	Микроволновое разложение образца в автоклавах в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Измерение раствора. Пределы обнаружения примесей от 0,3 млн ⁻¹	[39]
	ИСП-МС	Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Sn, W, Gd, Dy, Er, Pb	Ta ₂ O ₅ , пентаоксид тантала, легированный редкоземельными элементами	Проведены исследования зависимости сигналов примесей от матричного влияния тантала. Установлено, что увеличение концентрации тантала в пробах приводит к снижению интенсивности регистрируемого ионного тока аналитов. Матричный эффект от присутствия ионов тантала начинается с концентрации ионов тантала, превышающей 30 млн ⁻¹
Te, Pb, Bi		Сплавы на основе ниобия	Микроволновое разложение образца в автоклавах в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Измерение раствора. Пределы обнаружения примесей: Te 0,1 млн ⁻¹ , Pb 0,03 млн ⁻¹ , Bi 0,04 млн ⁻¹	[41]

Таблица 2. Продолжение

Метод	Определяемый элемент	Объект анализа	Краткое описание / метрологические характеристики	Источник
ИСП-МС-ЛА	Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ag, Sn и W в обоих материалах, а также Nb в Ta2O5 и Ta в Nb2O5	Ta ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅	Без предварительной пробоподготовки таблетирование порошковых проб. Пределы обнаружения примесей на уровне 1 млн ⁻¹	[42]
ИСП-МС-ЛА	Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy	Ta ₂ O ₅	Исследованы возможности метода определения примесей в стандартных образцах. Подобраны оптимальные настройки масс-спектрометра, лазерного испарителя	[43]
ИСП-МС-ЭТИ	РЗМ	Ta ₂ O ₅	Перевод образца во фторид с помощью суспензии политетрафторэтилена (ПТФЭ). Анализ проводился при высокой температуре в графитовой печи. За счет большей летучести TaF5 удалялся путем селективного испарения перед определением аналитов, что устраняло матричные эффекты. Пределы обнаружения примесей: La 0,004 млн ⁻¹ , Eu 0,002 млн ⁻¹ , Yb 0,004 млн ⁻¹	[44]
	Cd, Pb, Zn	Ta ₂ O ₅	Перевод образца во фторидную форму с помощью суспензии политетрафторэтилена (ПТФЭ). Анализ проводится при высокой температуре в графитовой печи. За счет большей летучести TaF5 удалялся путем селективного испарения перед определением аналитов, что устраняло матричные эффекты. Пределы обнаружения примесей: Cd 0,0014 млн ⁻¹ , Pb 0,0032 млн ⁻¹ , Zn 0,0068 млн ⁻¹	[45]
ИМС	F, Si, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Nb Sn, B, Na, Al, K	Танталовый порошок	Без предварительной пробоподготовки прессование порошковых проб в таблетку. Пределы обнаружения примесей на уровне 0,75 млн ⁻¹	[46]
РФА	Nb, Mo, W, Fe, Ti	Ta	Разложение образца в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Экстрагирование тантала из трибутилфосфата. Осаждение раствора примесей на тонкие пленки. Определение примесей в тонких пленках. Пределы обнаружения примесей на уровне 20–50 млн ⁻¹	[47]
	Nb, Ta, Cu, Ti, Al, P	Феррониобий	Проведение анализа стандартных образцов феррониобия. Сплавление образцов с тетраборатом лития, получение стекловидного образца, дальнейшее определение примесей. Относительные стандартные отклонения (RSD, n = 10) результатов определения элементов от референсных значений стандартных образцов составляли от 0,26% до 1,0%	[48]
Протонно-активационный	Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Nb, Mo, W	Ta	Измерение образцов проводили без предварительной пробоподготовки. Пределы обнаружения примесей на уровне 0,001–0,01 млн ⁻¹	[49]
Протонно-активационный	Ti, Fe, Zr, Nb, Mo, W	Ta	Измерение образцов проводили без предварительной пробоподготовки. Пределы обнаружения примесей на уровне 0,1–0,35 млн ⁻¹	[50]
Радиохимический, нейтронно-активационный	Cr, Fe, Co, Zn, Se, Mo, W, Hf, Ta	Nb	Разложение образца в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Проведение радиохимического отделения примесей от ниобия с использованием анионообменной смолы. Анализ растворов элюатов, содержащих примесные элементы. Пределы обнаружения примесей на уровне 0,025 млн ⁻¹	[51]
Оже-электронная спектроскопия		Ta	Образцы подвергали термическим и химическим обработкам, для образования диэлектрических анодных пленок. После каждой обработки наблюдалось включение или устранение примесей на поверхности. Изучена эволюция при температурах до 2800 К всех примесей на поверхностях тантала и оксида тантала	[52]

фтористоводородной кислоты, посуды для разложения из PTFE). Проблемы длительного и трудоемкого растворения, полноты перевода образца в раствор, значительных объемов кислот частично были решены с использованием микроволнового разложения [21–22], [31], [39], [41].

Ниобий и тантал имеют богатые эмиссионные спектры, которые интерферируют со спектрами остальных элементов, присутствующих в образце. В связи с этим возникает еще одна проблема – влияние матричного элемента на анализ примесей. Влияние тантала на аналитический сигнал примесей было исследовано авторами в работах [25–26], [40]. В работе [38] был изучен матричный эффект ниобия. Полученные результаты позволили выявить зависимости уровня сигналов элементов-примесей от количества матричного элемента в растворах. А в работах [16], [21], [33], [37] были предложены способы отделения тантала от примесей при помощи катионнообменной смолы. Анионнообменное разделение матрицы ниобия от примесей описывается в работе [35]. Наряду с этим, проводились сорбция и концентрирование элементов-примесей из растворов тантала [36] и ниобия [29], подробно описанные в работах.

При анализе тугоплавких металлов широко применяются методы масс-спектрометрии, которые значительно чувствительнее атомно-эмиссионных, а уровень определяемых концентраций лежит в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ % масс. долей. В работах [42], [43], [46] описаны методы анализа ниобия и тантала с применением масс-спектрометрии с лазерной абляцией, лазерного пробоя и искровым источником возбуждения. В твердотельных методах масс-спектрометрии пробоподготовка представляет собой изготовление спрессованной таблетки образца (если проба порошковая). Монолитные пробы не требуют дополнительной пробоподготовки, пробоподготовка для метода ИСП-МС была описана выше. Масс-спектральным методам присущи проблема изготовления стандартных образцов состава, высокие требования к однородности исследуемого образца, учета матричного влияния, что было детально исследовано в работе [52].

Технологические процессы получения ниобия и тантала в слитках, в виде порошков, а также материалов на их основе, включают в себя многостадийные этапы протекания химических реакций и фазовых превращений [54–63]. Состав и содержание примесей в полученных продуктах на каждом этапе технологии является серьезной аналитической задачей при отработке промышленных процессов из-за физико-химических свойств данных материалов.

Наряду с этим остро встает вопрос получения идентичных составу градуировочных стандартных образцов. Сложность их изготовления, анализа и аттестации становится большой проблемой аналитического контроля. Немаловажным требованием характеристики объектов в рамках технологического цикла является временной фактор. Экспрессность анализа позволяет снизить технологические издержки и уменьшить безвозвратные потери.

Перспективы развития методов аналитического контроля тантала и ниобия и материалов на их основе

В последнее время в литературе все чаще встречаются работы, посвященные анализу тугоплавких металлов твердофазными методами: рентгеноспектральными [47–48], [65–66]; протонно-/нейтронно-активационными [49–51]; оже-электронным [52]; рентгеноструктурным [64]. Эти методы перспективны в анализе тугоплавких металлов и материалов на их основе по ряду причин: простота пробоподготовки, экспрессность, неразрушающий контроль, использование способов построения градуировочной характеристики, не требующих применения адекватных стандартных образцов, если анализ производится с использованием МФП.

Особенно востребованным становится наиболее развитый в методическом отношении рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Этому также способствует появление новых рентгеновских спектрометров, повышение их разрешения и как следствие, снижение пределов определения и улучшение селективности измерений [67–68].

Сегодня РФА широко используется в геологии, металлургии, медицине, пищевой промышленности, нефтяной индустрии. Следует отметить, что РФА позволяет проводить исследования образцов самого разного качества. Без предварительной подготовки можно анализировать монолитные твердые образцы, порошки, жидкие пробы и тонкие пленки. РФА является неразрушающим методом, поэтому исследуемый материал не расходуется и не изменяется в ходе анализа и в дальнейшем доступен для повторных измерений. РФА позволяет охватить широкий диапазон концентраций от 10^{-4} до 100%, а методом РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО) от 1 млн^{-1} до 100% одновременно определять элементы, начиная с бора [68–69].

Рентгеновские спектры содержат гораздо меньше линий на элемент, чем оптические спектры. Поэтому рентгеновские спектры легче идентифицировать

ввиду небольшого (по сравнению с оптическими) количества интерференций. При этом точность метода зависит от типа пробоподготовки образца, условий измерения, обработки полученных данных.

К ограничениям метода РФА, как и в оптических методах, можно отнести матричное влияние (особенно при анализе чистых материалов). Объясняется это тем, что интенсивности элементов имеют нелинейную зависимость от состава образца. Ввиду этого количественное определение может быть несколько затруднено. К недостатку метода можно отнести в отдельных случаях спектральные наложения элемента основы на примеси. Этот недостаток предложено было устранить отделением примесей от основы и анализом тонкой пленки [47].

В процессе развития рентгеновской спектрометрии большинство взаимодействий падающего и флуоресцентного излучений с образцом были хорошо изучены физически и описаны математически.

На сегодняшний день рентгеновская спектрометрия является достаточно изученным количественным аналитическим методом, который широко применяется без использования эталонных образцов, а только на основе фундаментальных параметров, таких как сечение поглощения излучения, вероятность перехода, выход флуоресценции и др. Это, в свою очередь, открывает возможности для исследования неизвестных образцов, а также значительно упрощает анализ проб известного состава [68-70].

Можно утверждать, что применение РФА в анализе ниобия и тантала и материалов на их основе очень перспективно по ряду причин:

- широкий диапазон концентраций от 1 млн^{-1} до 100% позволяет одновременно выполнять анализ элемента-основы, легирующих элементов и элементов-примесей (одновременное определение элементов, начиная с бора) [69];
- отсутствие необходимости перевода пробы в раствор; отсутствие длительной трудоемкой пробоподготовки образцов значительно сокращает общее время анализа;
- экспрессность анализа;
- отсутствие необходимости использования при анализе адекватных стандартных образцов при использовании МФП;
- неразрушающий характер метода.

Отмеченные преимущества РФА компенсируют относительно высокие пределы обнаружения в сравнении с методами ИСП. Можно ожидать в ближайшее время существенного расширения применения

РФА, а также других твердофазных методов в аналитическом контроле ниобия и тантала.

Определенную перспективу также имеет использование метода РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО), прежде всего из-за более низких пределов определения [71].

Таким образом, в ближайшие годы следует ожидать существенного расширения использования РФА и других твердофазных методов для анализа ниобия и тантала, материалов на их основе, а также других тугоплавких и редких металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Литература / References

1. **Наумов А.** Большая инновационная экономика и малые металлы. *Национальная металлургия*. 2008;2:43-53.
Naumov A. Big innovative economy and small metals. *National metallurgy*. 2008;2:43-53.
2. *Обзор рынка ниобия в России, странах СНГ и мира (7-е изд-е)*. – М.: Инфолайн, 2019. 135 с.
Review of the niobium market in Russia, the CIS countries and the world (7th edition). – М.: Infomine publ. 2019. 135 p. (In Russ.)
3. **Омарова Д. К.** Применение тантала и производство мировой танталовой продукции (обзор). *Бюллетень ВНИИ СО РАМН*. 2012; 1(83):143-147.
Omarova D. K. Application of tantalum and production of global tantalum products (review). *Bulletin of the All-Russian Scientific Center SB RAMS*. 2012; 1(83):143-147. (In Russ.)
4. ГОСТ 16773-2003. Феррониобий. Технические требования и условия поставки. М.: Стандартинформ. 2006. 11 с.
ГОСТ 16773-2003. Ferroniobium. Technical requirements and delivery conditions. М.: Standartinform Publ. 2006. 11 p.
5. ГОСТ 26252-84. Порошок ниобиевый. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1990, 33 с.
ГОСТ 26252-84. Niobium powder. Technical conditions. М.: Standards Publishing House, 1990, 33 p.
6. ТУ48-19-259-85. Ниобиевая проволока НБЦ [Электронный ресурс]. URL: <https://nd.gostinfo.ru/doc.aspx?catalogid=tu&classid=-1&search=%f2%f3%2048-19-259-85> (дата обращения 28.06.2023)
ТУ48-19-259-85. Niobium wire NbTs
7. Standard Specification for Niobium and Niobium Alloy Ingots. В 391-03.
8. Standard Specification for Niobium and Niobium Alloy Bar, Rod, and Wire. В392-03.
9. ТУ 120РК76224400-205-78. Танталовые слитки ЭЛП-1, ЭЛП-2, ЭЛП-3.
ТУ 120РК76224400-205-78. Tantalum ingots ELP-1, ELP-2, ELP-3.
10. ТУ 95.250-74. Танталовый порошок для электронной
ТУ 95.250-74. Tantalum powder for the electronics industry.
11. Standard Specification for Tantalum and Tantalum Alloy Ingots. В 364-18.
12. Standard Specification for Tantalum and Tantalum Alloy Rod and Wire В 365-12 (2019).
13. **Imakita T., Onawa K., & Nakahara T.** Spectrophotometric determination of trace amounts of silicon in niobium and tantalum metals after fluoride separation. *Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1999;85(2):135-137.
14. **Akiyama K., Kobayashi Y.** Spectrophotometric determination of tungsten in tantalum and tantalum oxide. *Bunseki Kagaku*. 1965;14(4):292-296.

15. Luke C.L. Spectrophotometric determination of niobium in tantalum metal. *Analytica Chimica Acta*. 1966;(34):165–168.
16. Kitazume E., Sakamoto T., Kawaguchi H., Mizuike A. Determination of traces of copper in tantalum micro samples by microwave plasma emission spectrometry. *Bunseki Kagaku*. 1978;(27):566–570.
17. Титов В. И. Фотометрическое определение тантала (1,0–5,0% по массе) в тугоплавких ниобиевых сплавах с реагентом пирогаллол. *Труды ВИАМ*. 2017;1(9):76–82.
- Titov V. I. (2017). Photometric determination of tantalum (1,0–5,0 wt. %) in refractory niobium alloys with a reagent pyrogallol. *Trudy VIAM*. 2017;1(9):76–82. (In Russ.)
18. Hasegawa S.-ichi, Kobayashi T., Ide K., Hasegawa R. Determination of trace amounts of sodium and potassium in high-purity tantalum by graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Bunseki Kagaku*. 1993;42(10):643–647.
19. Huang M., Becker-Ross H., Okruss M., Geisler S., Florek S., Richter S., Meckelburg, A. Direct determination of fluorine in niobium oxide using slurry sampling electrothermal high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014;94:34–38.
20. Anil G., Reddy M. V., Kumar S., Munirathnam N., & Prakash T. L. Line selection and evaluation of radio frequency glow discharge atomic emission spectrometry in the determination of trace amounts of niobium in electron beam-melted tantalum sheet. *Atomic Spectroscopy*. 2008;29(1):16–20.
21. Anil G., Reddy M. V., & Prakash T. L. Determination of trace impurities in tantalum powder and its compounds by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using solvent extraction. *Journal of Analytical Chemistry*. 2006;61(7):641–643.
22. Grebneva O. N., Kubrakova I. V., Kudinova T. F., Kuz'min N. M. Direct determination of trace elements in niobium, tantalum and their oxides by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave dissolution. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1997;52(8):1151–1159.
23. Zhang L. Research on the multicomponent spectral-fitting interference correction for the determination of micro niobium in tantalum by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis*. 2010;30(8):1–6.
24. Anil G., Reddy M., Arbind K., Prakash T. L. Determination of silicon in tantalum and its compounds using ICP-OES. *Chemical Papers*. 2004;58:195–199.
25. Li S.-L., Ren F.-L., Chen L., Hu Q.-N., Song G. Determination of impurity in high-purity tantalum and its oxide by ICP-AES after trace-matrix separation. *Journal of Central South University of Technology*. 2000;31(3):242–245.
26. Anil G., Reddy M. R. P., Kumar A., Prakash T. L. Tantalum effects on the ICP-OES determination of trace elements in tantalum powder. *ATOMIC SPECTROSCOPY-NORWALK CONNECTICUT*. 2003;24(5):185–189.
27. Nete M., Purcell W., Snyder E., Nel J. T. Alternative dissolution methods for analysis of niobium containing samples. *S. Afr. J. Chem.* 2010;63:130–134.
28. Smolik M., Turkowska M. Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique. *Talanta*. 2013;(115): 184–189.
29. Turkowska M., Smolik M. Pre-concentration of Ta(v) by solvent extraction before determination of trace amounts of Ta in Nb and Nb compounds. *Analytical Methods*. 2016;8(26), 5304–5310.
30. Пальникова Т. И., Налобин Д. П., Сериков Ю. А. Получение стандартных образцов состава оксидов титана, ниобия, тантала, хлоридов калия и натрия с минимальным содержанием элементов-примесей в комплексах для градуировки. *Эталоны. Стандартные образцы*. 2010;(2):18–26.
- Palnikova T. I., Nalobin D. P., Serikov Yu. A. Obtaining standard samples of the composition of titanium, niobium, tantalum oxides, potassium and sodium chlorides with a minimum content of impurity elements in calibration kits. *Standards. Standard samples*. 2010;(2):18–26. (In Russ.)
31. Черникова И. И., Томилина Е. А., Кукина В. А., Ермолаева Т. Н. Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и феррониобия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017;83(2):12–17.
- Chernikova I. I., Tomilina E. A., Kukina V. A., Ermolaeva T. N. Optimization of microwave sample preparation conditions in the analysis of ferrovanadium and ferroniobium using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Factory Laboratory. Diagnostics of materials*. 2017;83(2):12–17. (In Russ.)
32. Xu J., Zheng S.-L., Guo F., Wang X.-H., Zhang Y. Research on the multicomponent spectral-fitting interference correction for the determination of micro niobium in tantalum by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis*. 2010;(30):1–6.
33. Kozono S., Takahashi S., Haraguchi H. Determination of trace phosphorus in high purity tantalum materials by inductively coupled plasma mass spectrometry subsequent to matrix separation with on-line anion exchange/coprecipitation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002;372(4):542–548.
34. Kozuka S., Matsunaga B. Determination of trace impurities in tantalum oxide films by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with ion exchange. *Analytical Sciences*. 1991;7:1247–1248.
35. 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*. 2007;72(5):1791–1799.
36. Kozono S., Sakamoto H., Takashi R., Haraguchi H. Multielement determination of ultratrace impurities in high purity tantalum metals by flow injection/inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Sciences*. 1998;14(4):757–762.
37. Kozono S., Takahashi S., Haraguchi H. Determination of boron in high-purity tantalum materials by on-line matrix separation/inductively coupled plasma mass spectrometry. *The Analyst*. 2002;127(7):930–934.
38. Елизарова И. Р., Маслобоева С. М. Особенности применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа высокочистых твердых прекурсоров на основе пентаоксида ниобия. *Вестник Мурманского государственного технического университета*. 2013;16(3):550.
- Elizarova I. R., Masloboeva S. M. Features of the application of the inductively coupled plasma mass spectrometry method for the analysis of high-purity solid precursors based on niobium pentoxide. *Bulletin of the Murmansk State Technical University*. 2013;16(3):550. (In Russ.)
39. Алексеев А. В., Якимович П. В., Мин П. Г. Определение примесей в сплаве на основе Nb методом ИСП-МС. Часть I. *Труды ВИАМ*. 2015;(6):27–35.
- Alekseev A. V., Yakimovich P. V., Min P. G. Determination of impurities in Nb-based alloy by ICP-MS. Part I. *Trudy VIAM*. 2015;(6):27–35. (In Russ.)
40. Елизарова И. Р., Маслобоева С. М. Determination of impurity elements in high-purity solid precursors based on tantalum pentoxide by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014;69(6):598–607.
41. Алексеев А. В., Якимович П. В., Мин П. Г. Определение примесей в сплаве на основе ниобия методом ИСП-МС. Часть II. *Труды ВИАМ*. 2015;(7):11–18.
- Alekseev A. V., Yakimovich P. V., Min P. G. Determination of impurities in a niobium-based alloy by ICP-MS. Part II. *Trudy VIAM*. 2015;(7):11–18. (In Russ.)
42. Anderson S., Robért R. V. D., Farrer H. N. Determination of trace impurities in tantalum oxide and niobium oxide by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1992;7(8):1195–1199.
43. Елизарова И. Р., Маслобоева С. М. Новые возможности применения метода ЛА-ИСП-МС для исследования состава и гомогенности порошковых проб на основе тантала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022; 65(4):13–21.

- Elizarova I. R., Masloboeva S. M.** New opportunities of the LA-ICP-MS application for research of the compound and homogeneity of tantalum based powder samples. *Izv. Universities. Chemistry and chem. technology.* 2022;65(4):13–21.
44. **Chen S.** Determination of Trace Rare Earth Impurities in Tantalum Pentaoxide by Electrothermal Vaporization ICP-MS Using in situ Volatilization for Matrix Removal. *Atomic Spectroscopy.* 2013;34(1),1–5.
45. **Chen S.Z., Zhu S.P., Lu D.B.** Use of in situ matrix removal for the determination of the volatile elements Pb, Cd, and Zn in high purity tantalum pentaoxide by ETV-ICP-MS. *At. Spectrosc.* 2015;36(5):196–201.
46. **Ishibashi W., Satoh S.** Determination of impurities in high purity tantalum powder by spark source mass spectroscopy. *Bunseki Kagaku.* 1982;31(10):607–610.
47. **Eddy B., Balaes A. M. E.** Determination of some trace elements in high-purity tantalum metal by thin-film x-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry.* 1988;17(5):195–199.
48. **Shao C.-L.** Determination of niobium, tantalum, copper, titanium, aluminum and phosphorus in ferro-niobium by X-ray fluorescence spectrometry. *Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis.* 2017;(37):50–54.
49. **Konstantinov I. E., Zatolokin B. V., Krasnov N. N., Sevastyanov Y. G., Volkova L. S.** Determination of metal traces in tantalum by proton activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry.* 1976;31(2):487–493.
50. **Krivan V., Swindle D. L. & Schweikert E. A.** Nondestructive determination of some trace elements in tantalum by proton activation analysis. *Analytical Chemistry.* 1974;46(12):1626–1629.
51. **Park K. S., Kim N. B., Woo H. J., Lee K. Y., Yoon Y. Y., Hong W.** Determination of impurities in niobium metal by a radiochemical neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles.* 1994;179(1):81–86.
52. **Martinez-Duart J. M., Palacio C., Sanz J. M., Breth A.** Study of the impurities in tantalum and anodic tantalum oxide by Auger electron spectroscopy. *Proceedings of the seventh international vacuum congress and the third international conference on solid surfaces.* 1977; Vol 3.
53. **Elizarova I. P., Masloboeva S. M.** Анализ состава и однородности легированных порошковых проб на основе ниобия. Труды Кольского научного центра РАН. 2018;9(2-2):602–607.
- Elizarova I. R., Masloboeva S. M.** Analysis of the composition and homogeneity of alloyed powder samples based on niobium. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN.* 2018;9(2-2):602–607. (In Russ.)
54. **Do N. L. F. M., Cury M., De C., Pointer M., Alves R. T.** Production of niobium: overview of processes from the mine to products. *Journal of Mining and Metallurgy. Section A: Mining.* 2022;58(1):1–20.
55. Патент РФ № 2238991. Способ электронно-лучевого переплава металлов и сплавов. Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара», Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод». Заявка № 2003106727/02 от 11.03.2003. Опубликовано 27.10.2004 Бюл. № 30.
RF patent No. 2238991. Method of electron beam remelting of metals and alloys. Federal State Unitary Enterprise All-Russian Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar, Open Joint-Stock Company Chepetsk Mechanical Plant. Order No. 2003106727/02 dated 11.03.2003. Published 27.10.2004 Bull. No. 30
56. Патент РФ № 2204617. Способ рафинирования металлов и сплавов многократным электронно-лучевым переплавом. Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара», Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод». Заявка № 2002113271/02 от 20.05.2002. Опубликовано 20.05.2003. Бюл. № 14.
RF patent No. 2204617. Method of refining metals and alloys by repeated electron beam remelting. Federal State Unitary Enterprise All-Russian Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar, Open Joint-Stock Company Chepetsk Mechanical Plant. Application No. 2002113271/02 dated 20.04.2002. Published 20.05.2003. Bull. No. 14.
57. Патент РФ № 2247164. Способ получения слитков ниобия высокой чистоты с регламентированным уровнем электрофизических свойств. Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара», Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод». Заявка № 2003106726/02 от 11.03.2003. Опубликовано 27.09.2004. Бюл. № 27.
RF patent No. 2247164. A method for producing high-purity niobium ingots with a regulated level of electrophysical properties. Federal State Unitary Enterprise All-Russian Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar, Open Joint-Stock Company Chepetsk Mechanical Plant. Application No. 2003106726/02 dated 11.03.2003. Published 27.09.2004. Bull. No. 27.
58. Патент РФ № 2499065. Способ рафинирования сплавов на основе тантала. Закрытое Акционерное Общество «Уральские Инновационные Технологии» (ЗАО «УРАЛИНТЕХ»). Заявка № 2012143889/02 от 12.10.2012. Опубликовано 20.11.2013. Бюл. № 32
RF patent No. 2499065. Method for refining tantalum-based alloys. Closed Joint Stock Company Ural Innovative Technologies (CJSC URALINTEKH). Application No. 2012143889/02 dated 12.10.2012. Published 20.11.2013. Bull. No. 32
59. Патент РФ № 2238992. Способ получения ниобиевых слитков. Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара», Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод». Заявка № 2003106728/02 от 11.03.2003. Опубликовано 27.10.2004. Бюл. № 30.
RF Patent No. 2238992. Method for producing niobium ingots. Federal State Unitary Enterprise All-Russian Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar, Open Joint-Stock Company Chepetsk Mechanical Plant. Application No. 2003106728/02 dated 11.03.2003. Published 27.10.2004. Bull. No. 30.
60. Патент РФ № 2217515. Способ получения слитков из сплавов на основе тугоплавких металлов. Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара», Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод». Заявка № 2002113272/02 от 20.05.2002. Опубликовано 27.11.2003. Бюл. № 33.
RF patent No. 2217515. Method for producing ingots from alloys based on refractory metals. Federal State Unitary Enterprise All-Russian Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar, Open Joint-Stock Company Chepetsk Mechanical Plant. Application No. 2002113272/02 dated 20.05.2002. Published 27.11.2003. Bull. No. 33.
61. Патент РФ № 2137857. Способ получения чистого ниобия. Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод». Заявка № 98108005/02 от 28.04.1998. Опубликовано 20.09.1999.
RF patent No. 2137857. Method for obtaining pure niobium. Open Joint Stock Company Chepetsk Mechanical Plant. Application No. 98108005/02 dated 28.04.1998. Published 20.09.1999.
62. Патент РФ № 2245384. Способ получения чистого ниобия. Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод». Заявка № 2003114974/02 от 20.05.2003. Опубликовано 27.01.2005. Бюл. № 3.
RF Patent No. 2245384. Method for producing pure niobium. Open Joint Stock Company Chepetsk Mechanical Plant. Application No. 2003114974/02 dated 20.05.2003. Published 27.01.2005. Bull. No. 3.
63. Патент РФ № 2084550. Способ получения тантала и ниобия из их соединений. Черных Виталий Петрович. Заявка № 9595113359 от 27.07.1995.

- RF Patent No. 2084550. Method for producing tantalum and niobium from their compounds. Chernykh Vitaly Petrovich. Application No. 9595113359 dated 27.07.1995.
64. **Голубева Н. К., Данилович Д. П., Несмелов Д. Д., Шабалкин И. Д.** Получение оксида ниобия (V) с контролируемой дисперсностью и морфологией. *Стекло и керамика*. 2022;95(1):31–38. **Golubeva N. K., Danilovich D. P., Nesmelov D. D., Shabalkin I. D.** Preparation of niobium (V) oxide with controlled dispersity and morphology. *Glass and Ceramics*. 2022;95(1):31–38. (In Russ.)
65. **Ломачук Ю. В., Демидов Ю. А., Скрипников Л. В. и др.** Расчет химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров ниобия в оксидах ниобия(V) относительно металла. *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(4):455–460. **Lomachuk Yu. V., Demidov Yu. A., Skripnikov L. V. and others.** Calculation of chemical shifts of X-ray emission spectra of niobium in niobium(V) oxides relative to the metal. *Optics and spectroscopy*. 2018;124(4):455–460. (In Russ.)
66. **Levy M.-C., Riffaud J., Domergue C., Philibert H., Destouches C., Carcreff H.** Fluorescence correction for activity measurement of Nb in niobium dosimeters: Calculation and experimental validation. *European Physical Journal Conferences*. 2023;278(01001).
67. **Павлинский Г. В.** *Основы физики рентгеновского излучения*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 240 с. ISBN 978-5-9221-0783-9. **Pavlinisky G. V.** *Fundamentals of X-ray physics*. – М.: FIZMATLIT, 2007. 240 s. ISBN 978-5-9221-0783-9. (In Russ.)
68. **Haschke M., Flock J., Haller M.** X-Ray fluorescence spectroscopy for laboratory applications. Wiley. 2021:491. ISBN 9783527816606.
69. **Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н.** *Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа*. М.: Химия, 1982. 208 с. **Losev N. F., Smagunova A. N.** *Fundamentals of X-ray fluorescence analysis*. М.: Himiya, 1982. 208 p. (In Russ.)
70. **Афонин В. П., Комяк Н. И., Николаев В. П., Плотников Р. И.** *Рентгенофлуоресцентный анализ*. Новосибирск: Наука, 1991. 173 с. **Afonin V. P., Komyak N. I., Nikolaev V. P., Plotnikov R. I.** X-ray fluorescence analysis. Novosibirsk: Nauka, 1991. 173 p.
71. **Klockenkämper R., Von Bohlen A.** Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods. – John Wiley & Sons, 2014.

Статья поступила в редакцию 10.09.2023
Принята к публикации 27.09.2023

НОВОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В лаборатории радиохимии Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) предложили новый экономически выгодный способ синтеза минералоподобного фосфатного компаунда на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы – известного, получаемого при комнатной температуре, материала для эффективного отверждения жидких радиоактивных отходов (РАО). Для получения такого компаунда предложено использовать широкодоступное минеральное сырье – доломит ($MgCa(CO_3)_2$). Доломит является источником оксида магния (MgO) – необходимого связующего компонента для образования МКФ-матрицы. Исследователи продемонстрировали, что в результате мягкого прокаливания порошка доломита (условия: 720 °C, 1,5 ч) из него получается смесь, включающая необходимый MgO, а также карбонат кальция ($CaCO_3$), устойчивый в водных средах и играющий роль армирующей добавки в образующемся компаунде. Показано, что получаемый компаунд обладает свойствами, соответствующими российским нормативным требованиям к материалам для отверждения РАО. Результаты опубликованы в журнале *Energies* (Kulikova et al., 2023)*.



Ключевым реагентом для синтеза матрицы является порошок MgO. Ранее специалисты отметили, что доступные на рынке образцы MgO, во-первых, могут быть дорогостоящими и, во-вторых, их возможно использовать только после дополнительного прокаливания при высоких температурах (обычно 1300 °C и выше) для снижения скорости растворения MgO в отверждаемых растворах-отходах, что также увеличивает стоимость используемого реагента. В то же время известно, что доломит ($MgCa(CO_3)_2$) является самой распространенной в России высокомагнезиальной горной породой, его запасы

огромны, а если учесть то, что значительная часть доломита уже добыта и находится в отвалах, то это подтверждает перспективность этого сырья для производства вяжущих материалов. По этим причинам в ГЕОХИ РАН был предложен способ получения оксида магния из доломита Таензинского месторождения (Кемеровская область, Россия) и проведены лабораторные исследования по отверждению имитаторов жидких РАО.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-73-10202 (<https://rscf.ru/project/22-73-10202/>).

Пресс-служба ГЕОХИ РАН

* Kulikova S. A., Belova K. Y., Frolova A. V., Vinokurov S. E. (2023) The Use of Dolomite to Produce a Magnesium Potassium Phosphate Matrix for Radioactive Waste Conditioning, *Energies*, 16, 5513, <https://doi.org/10.3390/en16145513>

30.10–02.11.2023

www.chemistry-expo.ru



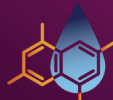
26-я международная
выставка химической
промышленности
и науки

ХИМИЯ

ХИМИЯ



**Инновации
и современные
материалы**



Нефтегазохимия



Startup ChemZone



**Автоматизация
и цифровизация
производства**



Химмаш. Насосы



Хим-Лаб-Аналит



Зеленая химия



Индустрия пластмасс



**Защита от коррозии
«КОРРУС»**

При поддержке:
• Министерства промышленности и торговли РФ
• Российского Союза химиков
• ОАО «НИИТЭХИМ»
• Российского химического общества им. Д.И. Менделеева
• Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
• РХТУ им. Д.И. Менделеева

Под патронатом ТПП РФ



12+

Реклама

