

УДК 543.423

## ПОВЕДЕНИЕ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТРУДНОЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ В ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА ПРИ АНАЛИЗЕ ЦИРКОНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

© 2023 г. Н. И. Золотарева<sup>а</sup>, \*, С. С. Гражулене<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук  
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: zol@iptm.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Изучено влияние химически активных фторсодержащих добавок  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{ZnF}_2$  на характер испарения ряда труднолетучих элементов из тугоплавкой матрицы в кратере электрода дуги постоянного тока при атомно-эмиссионном анализе циркония. Найдено, что в присутствии добавок происходит образование легколетучих фторидов труднолетучих элементов-примесей и их фракционное испарение по отношению к испарению элемента-основы. Быстрое и полное испарение фторидов примесей происходит в течение первых 30 с горения дуги, и лишь после этого начинается интенсивное испарение основы. Такое фракционирование приводит к значительному росту интенсивности спектральных линий примесей и уменьшению интенсивности фона и, следовательно, снижению пределов определения труднолетучих элементов в оксиде циркония. Установлено, что наиболее эффективной из исследуемых фторирующих добавок является фторид цинка. Его использование позволило снизить пределы определения труднолетучих элементов на два порядка по сравнению с пределами определения в оксиде циркония без добавок, а также улучшить воспроизводимость результатов определений.

**Ключевые слова:** дуговой атомно-эмиссионный анализ, труднолетучие элементы, оксид циркония, химически активные добавки, пределы определения, фракционное испарение.

**DOI:** 10.31857/S0044450223020160, **EDN:** СЕВЕТЕ

Благодаря своим уникальным свойствам: прочности, термостойкости и высокой коррозионной стойкости цирконий находит широкое применение в электротехнике, металлургической промышленности и машиностроении. Кроме того, цирконий, обладая нейтронной прозрачностью, является незаменимым конструкционным материалом для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) для атомных реакторов электростанций и ядерных установок морского флота. Немаловажными являются и перспективы его применения в медицине. При лечении переломов и в челюстно-лицевой хирургии успешно используют импланты на основе циркониевых сплавов, обладающих преимуществами перед другими материалами-аналогами по биологической совместимости, прочности, устойчивости к коррозии и пластичности. Известно, что содержание примесей даже в следовых концентрациях ухудшает полезные свойства металла. Например, В и Нf имеют большое сечение поглощения нейтронов, причем у бора оно на порядок выше, чем у гафния, поэтому их допустимое содержание в цирко-

нии для атомной промышленности составляет 0.01–0.05 мас. % для гафния и на порядок меньше для бора [1]. Бериллий является высокотоксичным элементом, поэтому возможность его определения в цирконии с достаточно низкими пределами определения ( $c_{\text{lim}}$ ) важна для медицины. Таким образом, разработка высокочувствительных методов определения примесных элементов в цирконии остается весьма актуальной задачей.

Анализ тугоплавких металлов, к числу которых принадлежит и цирконий, представляет собой непростую аналитическую задачу ввиду ряда причин, в частности, трудностей в пробоподготовке из-за плохой растворимости в случаях, требующих переведения проб в раствор, и высокой температуры кипения в дуговых спектральных методах. Кроме того, богатые эмиссионные спектры циркония обуславливают высокую интенсивность фона в спектре, а также риск перекрытия его спектральных линий с линиями примесей. В результате предложенные методы анализа циркониевых материалов, например атомно-

эмиссионная спектрометрия (АЭС) с индуктивно связанной плазмой, демонстрируют достаточно высокие  $c_{\text{lim}}$ , например, для труднолетучих элементов они находятся на уровне 0.1 мас. %, [2], что не удовлетворяет требованиям атомной промышленности и медицины. Кроме того, способы, связанные с растворением матрицы, являются трудоемкими, требуют сильного разбавления пробы или отделения матрицы, что связано с риском дополнительных загрязнений, т.е. увеличением значений холостого опыта и ухудшением тем самым метрологических характеристик. Другие, более чувствительные методы, например масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, помимо указанных выше недостатков, связанных с растворением пробы, являются дорогостоящими и не всегда доступными.

Наиболее подходящим, не требующим растворения образцов методом анализа циркониевых соединений представляется АЭС в дуге постоянного тока. Метод характеризуется достаточно высокой чувствительностью и простой пробоподготовкой, широкой доступностью и экономичностью. Однако задача усложняется при необходимости определения примесных элементов, обладающих аналогичной с цирконием низкой летучестью ( $T_{\text{кип}}$  выше 4000°C), а также богатыми эмиссионными спектрами, перекрывающимися с линиями основы. Эти причины препятствуют достижению необходимых  $c_{\text{lim}}$  и требуемой надежности определений и мотивируют поиск путей их преодоления. Так, например, для снижения  $c_{\text{lim}}$  гафния до 0.01 мас. % предложено использование тонкостенного электрода формы "узкий кратер" [3], который обеспечивает быстрый и равномерный нагрев пробы до высоких температур, при которых она достаточно быстро испаряется в плазму дуги. Однако в этом случае испарение основы и примесных элементов происходит одновременно, что не позволяет снизить ни уровень фона, ни возможное перекрывание аналитических линий в спектре. С нашей точки зрения, для снижения  $c_{\text{lim}}$  более эффективен метод фракционного (селективного) испарения определяемых элементов-примесей из матрицы, которое можно осуществить введением соответствующей химически активной добавки, приводящей к образованию в кратере электрода дуги легколетучих соединений определяемых элементов. В результате можно ожидать значительного снижения  $c_{\text{lim}}$  примесных элементов. Однако описанные в литературе способы использования химических добавок  $\text{BiF}_3$  и  $\text{BaF}_2$  в анализе оксида циркония в дуге постоянного или переменного тока [3, 4] не дали желаемых результатов. Возможно, это объясняется тем, что из-за низкой температуры кипения фторид висмута испаряется из электрода прежде, чем происходит фторирование и образование легколетучих фторидов

труднолетучих элементов [3]. Добавку  $\text{BaF}_2$  использовали в сочетании с графитовым порошком, что приводило к образованию труднолетучих карбидов не только матричного, но и примесных элементов [4] и делало способ неэффективным. Таким образом, поиск оптимальных химических добавок для селективного испарения и, следовательно, улучшения метрологических характеристик определения тугоплавких примесей в соединениях циркония не теряет своей актуальности.

Цель настоящей работы – исследование поведения и возможности фракционного испарения труднолетучих элементов-примесей и основы из кратера электрода дуги постоянного тока в присутствии фторсодержащих химических добавок  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{ZnF}_2$  для улучшения метрологических характеристик анализа оксида циркония.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали спектрограф PGS-2 с плоской дифракционной решеткой 651 штр/мм, обеспечивающий обратную линейную дисперсию 0.74 нм/мм. В качестве источника возбуждения спектров применяли дугу постоянного тока 13 А. Эмиссионные спектры регистрировали с помощью разработанной в нашей лаборатории фотоэлектрической системы регистрации с использованием линеек приборов с зарядовой связью [5].

В качестве добавок исследовали  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ , и  $\text{NaCl}$  марки ос. ч. Кривые испарения элементов строили по результатам регистрации спектров с экспозициями по 10 с до полного испарения пробы из кратера электрода. Пробу набивали в кратер нижнего электрода (анода) типа "рюмка". Кратер "рюмки" имел глубину и диаметр 4 мм, толщину стенок 1 мм, шейку диаметром 1.5 и высоту 4 мм. Конец верхнего электрода был заточен на конус. Расстояние между электродами составляло 4 мм. Использовали трехлинзовую систему освещения щели.

Образцы сравнения готовили на основе оксида циркония ос. ч. Примесные элементы вводили также в виде их оксидов ос. ч. Концентрация примесных элементов в головном образце составляла 1 мас. %. Образцы сравнения готовили методом последовательного разбавления головного эталона оксидом циркония ос. ч. Готовили две серии образцов сравнения. О правильности приготовленных образцов свидетельствовало совпадение градуировочных графиков определяемых элементов в этих сериях.

Металлический цирконий перед анализом переводили в оксид путем прокалывания на воздухе при 900°C. В полученный оксид вводили добавку, тщательно перемешивали в ступке из оргстекла и анализировали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные элементы перечислены в табл. 1. Их выбор определялся аномально высокими (4000–5000°C) температурами кипения соединений, в виде которых они могут находиться в анализируемой основе, имеющей также высокую температуру кипения. Кроме того, высокочувствительное определение примесей Ве, В и Нf имеет практическое значение для различных областей применения. В качестве химических добавок выбрали фторсодержащие соединения  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{ZnF}_2$ , так как фториды труднолетучих элементов, которые могут образоваться в кратере электрода дуги в их присутствии, имеют низкие температуры кипения и достаточно устойчивы [6]. Эти добавки обладают достаточно высокими температурами кипения, что предотвращает их преждевременное испарение из кратера электрода до окончания процесса фторирования труднолетучих элементов, имеют довольно простой эмиссионный спектр, поэтому их присутствие в анализируемом образце дополнительно не усложняет проведение анализа. Для сравнения с фторидами изучили влияние на характер испарения труднолетучих элементов добавки  $\text{NaCl}$ , широко используемой для снижения пределов обнаружения ряда элементов в различных объектах [7].

На рис. 1а, б приведены кривые испарения бериллия и гафния из кратера дуги постоянного тока в присутствии и в отсутствие добавок. Оптимальное количество добавки, найденное из зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от ее содержания, составило 15 мас. % для всех изучаемых фторидов. Из рис. 1а, б видно, что влияние всех изученных фторсодержащих соединений одинаково по отношению к Ве и Нf. Наблюдается как значительный рост интенсивности спектральных линий, так и уменьшение времени их полного испарения из кратера электрода дуги, что свидетельствует об образовании легколетучих фторидов. Тем не менее максимальный эффект наблюдается для фторида цинка. Объяснить это явление, по-видимому, можно разницей в потенциалах ионизации элементов ( $V_i$ ), образующих фториды. Как видно из табл. 1,  $V_i$  определяемых элементов находятся на уровне 7–9 эВ. Оптимальная температура плазмы ( $T_{\text{опт}}$ ) для возбуждения выбранных атомных спектральных линий для этих элементов, рассчитанная по предложенной в работе [8] формуле, составляет 5600–5800°C. Значения  $T_{\text{опт}}$  для ионных линий элементов составляют около 7000°C. Эффективная температура плазмы циркониевой дуги в атмосфере воздуха ( $V_i$  циркония равен 6.95 эВ) составляет 5900°C [9]. Известно [10], что введение в плазму дуги, горящую в атмосфере воздуха, элементов с невысоким  $V_i$  способствует снижению эффективной температуры

**Таблица 1.** Потенциалы ионизации ( $V_i$ ), температуры кипения труднолетучих металлов и их оксидов, а также длины волн спектральных линий, используемые для их определения

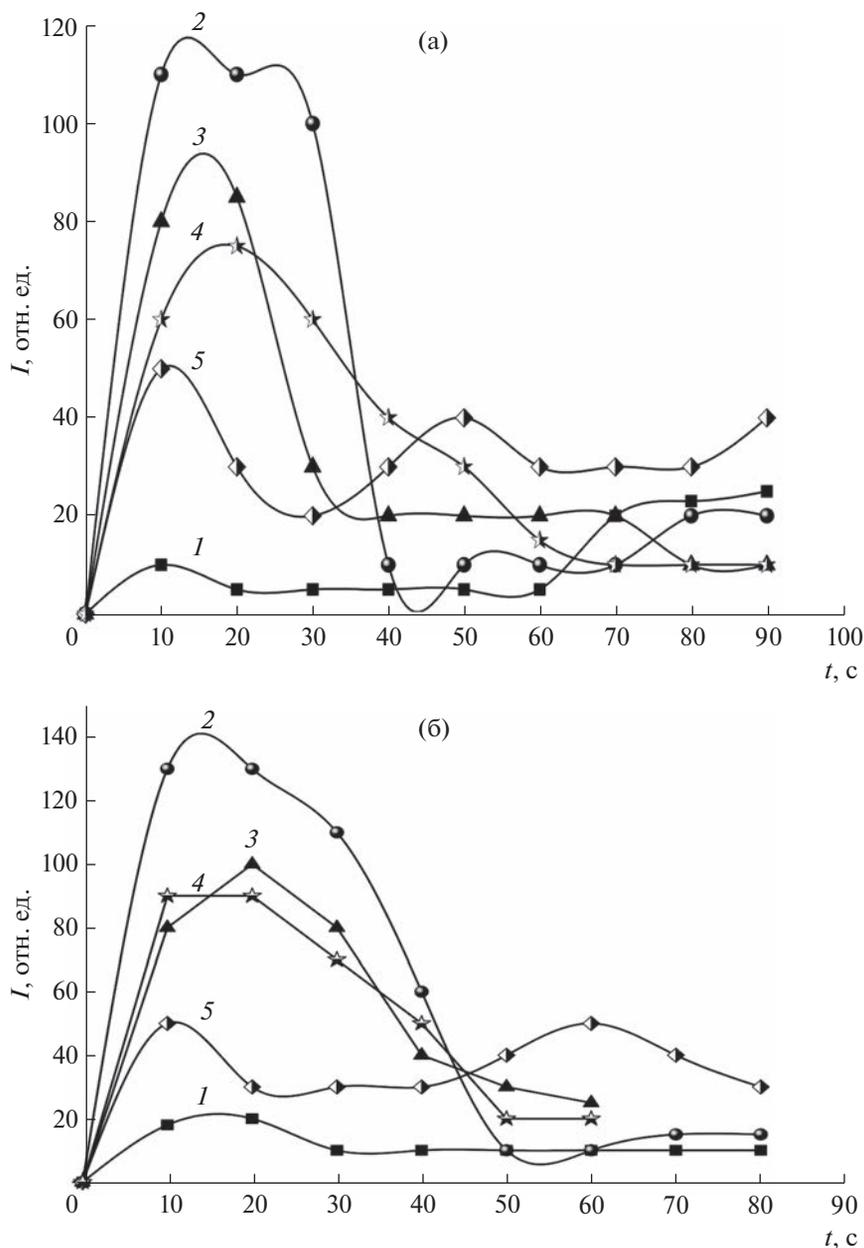
Элемент	$\lambda$ , нм	$T_{\text{кип}}$ Ме, °C	$T_{\text{кип}}$ $\text{Me}_x\text{O}_y$ , °C	$V_i$ , эВ
B	249.772	3865	1860	8.29
Be	313.042	2970	4120	9.32
Hf	277.335	4600	5400	6.82
Nb	309.417	3700	4744	6.77
Ta	293.355	5458	>5000	7.89
V	310.229	3400	2030	6.74
Zr	268.945	4409	4300	6.95

плазмы. При этом снижение температуры плазмы тем больше, чем ниже  $V_i$  вводимого элемента и больше его концентрация в столбе дуги. Введение в дугу элементов с высокими  $V_i$  ( $>10$  эВ) практически не влияет на эффективную температуру столба дуги. В связи с этим можно предположить, что введение фторида цинка ( $V_i$  цинка 9.393 эВ) практически не приводит к снижению эффективной температуры плазмы дуги, и она остается близкой к оптимальной для возбуждения спектральных линий труднолетучих элементов. В то же время использование легкоионизируемых фторидов алюминия и бария ( $V_i$  алюминия и бария равны 5.985 и 5.21 эВ соответственно) способствует значительному снижению температуры плазмы дуги до 5300 ± 5400°C [9], что и объясняет менее значительный рост интенсивности атомных линий гафния и бериллия в присутствии этих добавок по сравнению с фторидом цинка. Таким образом, при выборе химически активной добавки важно учитывать не только температуру кипения добавки, но и потенциал ионизации элемента, входящего в ее состав.

Использование добавки 4 мас. % хлорида натрия (рис. 1) способствует лишь незначительному росту интенсивности спектральных линий труднолетучих элементов, а время их полного испарения остается практически тем же, что и без добавки. Это еще раз подтверждает [11], что добавка  $\text{NaCl}$  действует скорее как спектроскопический буфер, а не химически активная добавка, поэтому ее использование для определения труднолетучих элементов нецелесообразно.

Поведение остальных примесных элементов, перечисленных в табл. 1, при введении добавок имеет аналогичный характер.

На рис. 2 представлены кривые испарения элемента-основы циркония из электрода дуги при наличии и в отсутствие добавок. Видно, что без добавок (кривая 4) температура плазмы и,



**Рис. 1.** Кривые испарения Hf (а) и W (б) из оксида циркония без добавок (1) и в присутствии добавок: 2 – 15 мас. % ZnF<sub>2</sub>, 3 – 15 мас. % AlF<sub>3</sub>, 4 – 15 мас. % BaF<sub>2</sub>, 5 – 4 мас. % NaCl.

следовательно, электрода выше, поэтому интенсивное испарение основы – циркония из электрода начинается с момента зажигания дуги. В присутствии всех добавок интенсивное поступление циркония в плазму дуги начинается после 30-й секунды с момента зажигания дуги. При этом интенсивность его спектральных линий в присутствии ZnF<sub>2</sub> выше, чем в присутствии других добавок. Это наглядно подтверждает тот факт, что в присутствии легкоионизируемых добавок температура плазмы и, соответственно, электрода ниже, чем в присутствии фторида цинка.

Из рис. 3 на примере поведения примеси тантала видно, что его испарение и испарение элемента-основы циркония из кратера электрода в присутствии добавки ZnF<sub>2</sub> разделено во времени. Испарение тантала происходит в первые 30 с горения дуги, а интенсивное испарение циркония начинается после 30-й секунды. Известно, что чувствительность метода определяется соотношением  $I_{л}/I_{ф}$ , где  $I_{л}$  – интенсивность аналитической линии определяемого элемента, а  $I_{ф}$  – интенсивность фона рядом с ней. Фракционное испарение элемента-примеси по отношению к

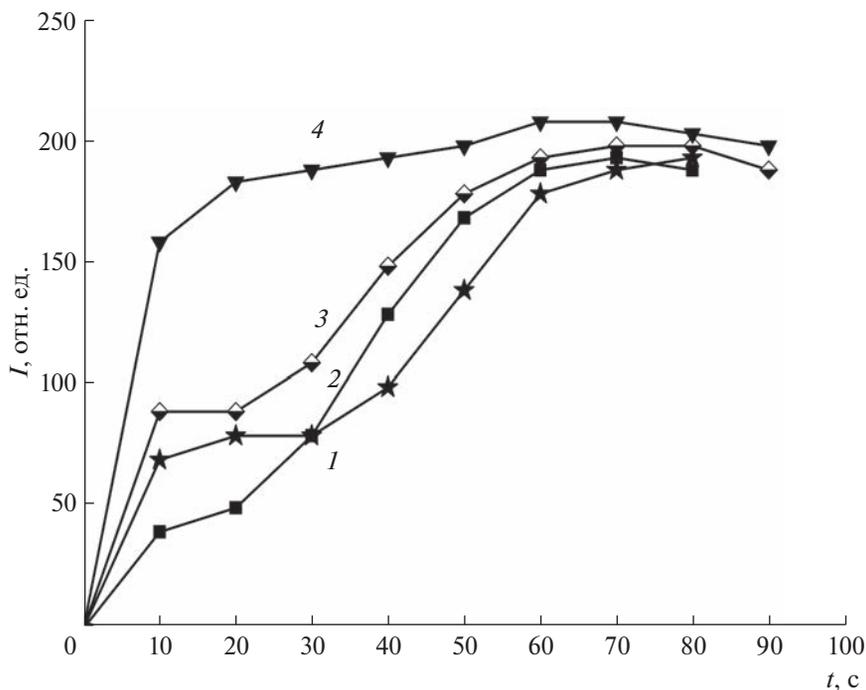


Рис. 2. Сравнительные кривые испарения элемента-основы циркония из кратера электрода в присутствии добавок: 1 – NaCl, 2 – AlF<sub>3</sub>, 3 – ZnF<sub>2</sub>, 4 – без добавки.

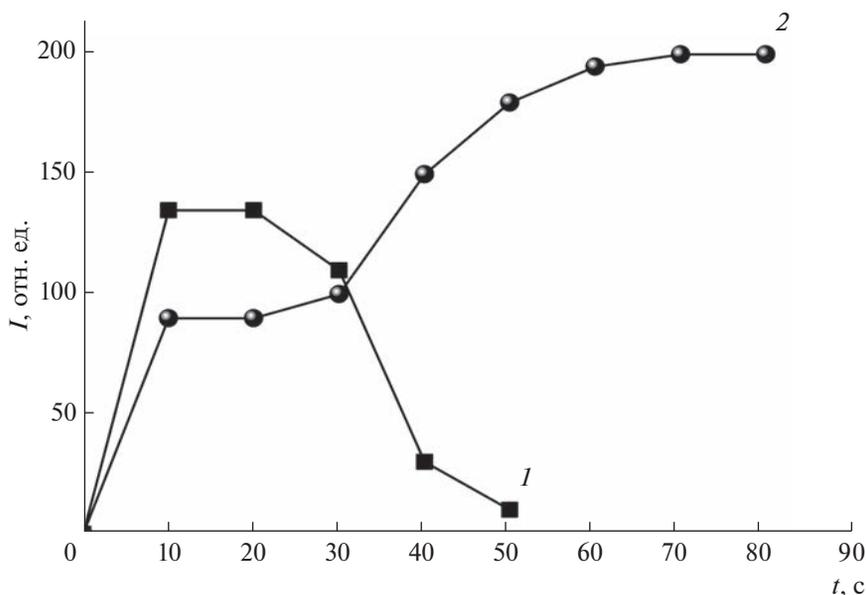


Рис. 3. Фракционный характер испарения элемента-примеси тантала ( $I$ ) по отношению к испарению элемента-основы циркония ( $2$ ) из кратера электрода дуги в присутствии добавки ZnF<sub>2</sub>.

элементу-основы приводит к уменьшению величины  $I_{\phi}$  вблизи аналитической линии тантала. Таким образом, использование добавки фторида цинка способствует одновременно и росту интенсивности спектральных линий труднолетучих элементов-примесей за счет образования в крате-

ре электрода их летучих фторидов, и уменьшению интенсивности фона в спектре, что приводит к значительному снижению  $c_{\text{lim}}$  тантала в оксиде циркония.

Такое поведение характерно для всех изученных примесей в цирконии, что отражено в табл. 2,

**Таблица 2.** Пределы определения ( $c_{lim}$ ) и сходимость результатов определения ( $s_r$ ) труднолетучих элементов в оксиде циркония в присутствии добавки 15 мас. %  $ZnF_2$  и без добавки ( $n = 15, P = 0.95$ )

Элемент	$c_{lim}$ , мас. %		$s_r$	
	без добавки	с $ZnF_2$	без добавки	с $ZnF_2$
B	$5 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-4}$	0.18	0.12
Be	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-5}$	0.16	0.09
Hf	$8 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-3}$	0.20	0.12
Nb	$5 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-4}$	0.18.	0.09
Ta	$8 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	0.20	0.12
V	$1 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-4}$	0.15	0.08

где приведены значения  $c_{lim}$ , а также сходимость результатов их определения в оксиде циркония в присутствии и в отсутствие добавки  $ZnF_2$ .  $c_{lim}$  оценивали по содержанию, соответствующему нижней точке градуировочного графика, найденному с приемлемой точностью [12]. Из табл. 2 видно, что использование фторида цинка приводит не только к снижению  $c_{lim}$  на два порядка, но и к улучшению сходимости результатов определения. Правильность результатов определения труднолетучих элементов-примесей в присутствии  $ZnF_2$  проверяли методом введено-найденно (табл. 3). Для Hf, Nb и Ta, пределы определения которых составляют  $(2-5) \times 10^{-3}$  мас. %, проверку правильности проводили при концентрации  $5.0 \times 10^{-2}$  мас. %. Для B, Be и V, пределы определения которых на порядок ниже, правильность определения контролировали при более низкой концентрации –  $5.0 \times 10^{-4}$  мас. %. Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют об отсутствии значимых различий между введенным и найденным содержаниями для всех определяемых элементов.

**Таблица 3.** Проверка правильности определения труднолетучих элементов в оксиде циркония в присутствии добавки  $ZnF_2$  дуговым атомно-эмиссионным методом ( $n = 4, P = 0.95$ )

Элемент	Введено, мас. %	Найдено, мас. %	$s_r$
B	$5.0 \times 10^{-4}$	$(4.6 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	0.13
Be	$5.0 \times 10^{-4}$	$(4.8 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	0.11
Hf	$5.0 \times 10^{-2}$	$(4.6 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	0.12
Nb	$5.0 \times 10^{-2}$	$(4.9 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	0.09
Ta	$5.0 \times 10^{-2}$	$(4.4 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	0.13
V	$5.0 \times 10^{-4}$	$(5.0 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	0.10

\*\*\*

Таким образом, изучено поведение труднолетучих элементов в присутствии фторсодержащих добавок  $AlF_3, BaF_2$  и  $ZnF_2$  в дуге постоянного тока при анализе циркония методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Показано, что происходит фракционное испарение труднолетучих элементов-примесей по отношению к матричному элементу в плазму дуги благодаря образованию в кратере электрода их легколетучих фторидов. Это приводит к существенному росту интенсивности спектральных линий элементов-примесей и снижению фона вблизи аналитических линий. Найдено, что из изученных добавок наиболее эффективен  $ZnF_2$ . Использование  $ZnF_2$  позволило снизить пределы определения труднолетучих элементов в оксиде циркония на полтора-два порядка и значительно улучшить сходимость результатов их определений.

*Работа выполнена в рамках Госзадания № 075-00706-22-00.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников Ф.Г. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. М.: Энергоиздат, 1995. Кн. 1. С. 126.
2. Глинская И.В., Теселкина А.Э., Алексеева Т.Ю., Куфтырев Р.Ю. Анализ диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 4. С. 16.
3. Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Шафар О.Ю. Определение гафния в циркониевых материалах // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 56.
4. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965. 240 с.
5. Бурмий Ж.П., Золотарева Н.И., Хвостиков В.А., Гражулене С.С. Фотоэлектрическая регистрация эмиссионных спектров на основе приборов с заря-

- довой связью // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 26.
6. *Верятин У.Д., Маширев В.П.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Атомиздат, 1965. С. 154.
  7. *Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р.* Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298.
  8. *Гольдфарб В.М., Ильина Е.В.* О зависимости интенсивности спектральных линий от состава плазмы дуги постоянного тока / Прикладная спектроскопия. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 172.
  9. *Зильберштейн Х.И.* Спектральный анализ чистых веществ. Л.: Химия, 1971. С. 105.
  10. *Зайдель А.Н., Калитеевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П.* Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.: Физматгиз, 1960. 686 с.
  11. *Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Гильмуллина Ч.Г., Кубрина Е.Д.* Совершенствование атомно-эмиссионной методики анализа графитового коллектора // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 51.
  12. *Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А.* Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229. (*Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A.* Once again about determination and detection limits // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 3. P. 223.)