

УДК 543.423

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИСПАРЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДУГОВОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ ГРАФИТОВОГО ПОРОШКА ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

© 2025 г. Н. И. Золотарева^{a, *}, С. С. Гражулене^a

^aИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН
ул. Акад. Осипьяна, 6, Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: zol@iptm.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 27.08.2024 г.

Принята к публикации 02.09.2024 г.

Изучено влияние химически активных фторсодержащих добавок AlF_3 , ZnF_2 и SrF_2 на характер испарения трудно- и среднелетучих элементов-примесей из кратера электрода дуги постоянного тока при анализе графитового порошка. Показано, что использование AlF_3 и ZnF_2 способствует значительному росту интенсивности спектральных линий определяемых элементов и уменьшению времени их полного испарения из кратера электрода. Установлено, что наиболее эффективной добавкой является фторид цинка в концентрации 5 мас. %. При этом максимальный рост интенсивности наблюдается в случае труднолетучих элементов, склонных к карбидообразованию. Использование ZnF_2 позволило снизить пределы определения трудно- и среднелетучих элементов в графитовом порошке прямым дуговым атомно-эмиссионным анализом на 2–3 порядка до $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-5}$ мас. % и улучшить в два раза сходимость результатов их определения по сравнению с анализом графитового порошка без использования добавок.

Ключевые слова: дуговой атомно-эмиссионный анализ, графитовый порошок, химически активные фторсодержащие добавки, пределы определения, сходимость результатов.

DOI: 10.31857/S0044450225010069 EDN: aavrna

Метод атомно-эмиссионного анализа (АЭА) с дуговым источником возбуждения спектров до сих пор находит широкое применение благодаря возможности одновременного определения большого количества элементов с достаточно низкими пределами определения (c_{lim}) – 10^{-5} – 10^{-3} мас. %, а также широкой доступности и экономичности. Этот метод незаменим при анализе нерастворимых объектов, в том числе графитового порошка. Хорошо известно, что при определении чрезвычайно низких содержаний элементов, например при анализе веществ особой чистоты, дуговым АЭА графитовый порошок особой чистоты широко используется в качестве коллектора примесных элементов после их предварительного концентрирования различными методами, так как этот материал имеет очень простой эмиссионный спектр и обеспечивает высокую температуру

плазмы дуги. Требуемое содержание примесей в графите в этом случае должно быть на уровне 1×10^{-6} – 5×10^{-5} мас. % [1] для достижения необходимых пределов определения примесей в анализируемой матрице, даже с учетом их высоких коэффициентов концентрирования. Высокие требования предъявляются также к чистоте графита, используемого в качестве замедлителя в ядерных реакторах. Содержание в нем таких примесных элементов, как В, Нf, Ti, V, а также некоторых редкоземельных элементов, имеющих большое сечение захвата нейтронов, должно находиться на уровне 5×10^{-5} мас. % и ниже [2], что требует высокочувствительного контроля чистоты графита.

Особую трудность представляет определение в графите труднолетучих элементов, металлы и оксиды которых имеют высокие, около 4000 °С, температуры кипения, а также

элементов, которые образуют в кратере электрода дуги в присутствии графита труднолетучие карбиды. Высокие температуры кипения металлов, оксидов и карбидов, в виде которых определяемые элементы-примеси могут находиться в анализируемом графитовом порошке, затрудняют их испарение из кратера электрода, в результате чего труднолетучие элементы можно определять в графитовом порошке прямым дуговым методом лишь на уровне $n \times 10^{-3}$ – $n \times 10^{-2}$ мас. % [3]. Известно, что наиболее эффективным способом снижения нижней границы определяемых содержаний труднолетучих элементов является использование химически активных добавок, введение которых в анализируемый объект приводит к образованию в кратере электрода дуги легколетучих соединений определяемых элементов [4, 5]. Это способствует как уменьшению времени полного испарения труднолетучих элементов из кратера электрода, так и значительному росту интенсивности их спектральных линий. Известно, что чувствительность метода определяется соотношением $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$ ($I_{\text{л}}$ – интенсивность линии, а $I_{\text{ф}}$ – интенсивность фона рядом с ней). По этой причине одновременный рост интенсивности спектральных линий определяемых в графите элементов и уменьшение интенсивности фона спектра (благодаря уменьшению времени экспозиции) в присутствии химически активных добавок должно способствовать значительному росту соотношения $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$ этих элементов и, следовательно, снижению пределов их определения в графите.

В качестве химически активных добавок используют, как правило, хлор- или фторсодержащие соединения, так как наиболее летучими соединениями труднолетучих элементов являются именно их хлориды и фториды. Использование CuCl_2 , AgCl и хлоридов щелочноземельных элементов [6, 7] позволило существенно снизить пределы определения лишь Ti и Mo, однако на определение таких элементов, как Hf, W и Zr, эти добавки практически не оказали положительного влияния. Добавка хлорида натрия, которая традиционно рекомендуется в качестве добавки для снижения пределов определения элементов в графите [8], практически неэффективна при определении труднолетучих элементов, образующих карбиды (B, Hf, Nb, Ta, Ti, V, W и Zr). В то же время в ряде работ показано, что наиболее эффективными химическими добавками при определении труднолетучих элементов в различных матрицах являются фторсодержащие соединения. Так, в работе [9] использовали добавку AlF_3 , которая позволила понизить c_{lim} Ti, Zr, Mo и V в высокочистом оксиде алюминия α -модификации. При определении гафния в циркониевых

материалах использовали фторсодержащие добавки BiF_3 и BaF_2 , которые также оказались эффективными [10, 11]. Авторами работ [12, 13] показано, что при определении труднолетучих элементов в графитовом порошке целесообразно использовать фторид висмута BiF_3 , который способствует как ускорению испарения труднолетучих элементов из кратера электрода дуги, так и значительному росту интенсивности их спектральных линий. Авторами сделан вывод об образовании легколетучих фторидов определяемых элементов в кратере графитового электрода в присутствии этой добавки. Использование BiF_3 позволило снизить c_{lim} труднолетучих элементов в графитовом порошке до 1×10^{-5} мас. %, однако при этом проводили их предварительное 10-кратное концентрирование путем озоления графита на воздухе при 700 °С. Эффективность действия фторсодержащих добавок AgF , AlF_3 , BaF_2 , SrF_2 и ZnF_2 на определение труднолетучих элементов в тугоплавких матрицах доказана также нами [14–16]. Очевидно, это можно объяснить тем, что образующиеся в кратере электрода фториды труднолетучих элементов являются не только легколетучими, но и достаточно устойчивыми соединениями [17], что позволяет им испариться из кратера электрода без разложения. При этом наиболее перспективными нам представляются фториды алюминия, стронция и цинка, так как эти соединения имеют простой спектр, устойчивы и имеют достаточно высокие температуры кипения (1280, 2460 и 1505 °С соответственно), что не позволяет им испаряться из кратера электрода прежде, чем завершится фторирование определяемых элементов-примесей. Использование указанных фторидов может оказаться весьма перспективным для дальнейшего снижения c_{lim} труднолетучих элементов в графитовом порошке прямым дуговым АЭА.

Таким образом, описанные в литературе химически активные добавки, используемые при анализе графитового порошка особой чистоты, либо неэффективны при определении склонных к карбидообразованию труднолетучих элементов, обеспечивая c_{lim} лишь на уровне $n \times 10^{-4}$ мас. %, либо требуют дополнительного концентрирования примесей. Очевидно, что поиск оптимальных химически активных добавок при анализе графитового порошка прямым дуговым АЭА не теряет своей актуальности.

Цель настоящей работы – изучение механизма испарения трудно- и среднелетучих элементов из кратера электрода дуги постоянного тока в присутствии фторсодержащих химически активных добавок AlF_3 , SrF_2 и ZnF_2 для улучшения метрологических характеристик их определения в графитовом порошке особой чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали спектрограф PGS-2 с решеткой 651 штр/мм, обеспечивающий обратную линейную дисперсию 0.74 нм/мм. Источником возбуждения спектров служила дуга постоянного тока 12 А. Для регистрации эмиссионных спектров применяли разработанную в нашей лаборатории фотоэлектрическую систему регистрации с использованием линеек приборов с зарядовой связью [18]. Кривые испарения элементов строили по результатам регистрации спектров с экспозициями по 5 или 10 с до полного их испарения из канала электрода. Пробу набивали в кратер нижнего электрода (анода) типа “рюмка”. Кратер “рюмки” имел глубину и диаметр 4 мм, толщину стенок 1 мм и шейку диаметром 2 и высотой 4 мм. Конец верхнего электрода был заточен на конус. Расстояние между электродами составляло 4 мм. Такие условия сжигания пробы выбраны нами как оптимальные экспериментально при работе с фторирующими добавками и опубликованы ранее [14–16]. Использовали трехлинзовую и двухлинзовую системы освещения щели.

В качестве образцов сравнения использовали стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-21), изготовленные в ГОУ ВПО “Уральский государственный технический университет – УПИ им. Б.Н. Ельцина”. В качестве добавок исследовали AlF_3 , SrF_2 и ZnF_2 ос. ч. в найденных оптимальных концентрациях: 10.0, 10.0 и 5.0 мас. % соответственно. Оптимальное количество добавки находили путем изучения зависимости интенсивности спектральных линий элементов-примесей от содержания добавки в графитовом порошке. Добавку вводили, тщательно перемешивая ее с графитовым порошком.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определяемые элементы, а также температуры кипения их металлов и оксидов, в виде которых они могут присутствовать в анализируемом графитовом порошке, приведены в табл. 1. К труднолетучим отнесены элементы, для которых температуры кипения металлов и их оксидов аномально высоки (4000–5000 °С), а у элементов средней летучести находятся на уровне 3000 °С.

На рис. 1 представлены кривые испарения W и Zr в присутствии исследуемых добавок и без добавки. Из рисунка видно, что без добавки интенсивность спектральных линий элементов очень мала, так как их испарение из кратера электрода затруднено из-за высоких температур кипения металлов и оксидов, в виде которых они находятся в графитовом порошке. Кроме того,

присутствие графита способствует образованию еще более труднолетучих карбидов. Незначительный рост интенсивности спектральных линий труднолетучих элементов наблюдается только после 30 с горения дуги, когда электрод достаточно сильно разогрет. Стенки кратера обгорают и создаются условия для испарения элементов из нижней его части. Использование AlF_3 и ZnF_2 способствует не только значительному росту интенсивности спектральных линий W и Zr, но и значительному уменьшению времени их полного испарения из электрода. Эти результаты свидетельствуют о том, что в присутствии AlF_3 и ZnF_2 в кратере электрода происходит образование легколетучих фторидов вольфрама и циркония. Использование фторида стронция практически не изменяет характер испарения и интенсивность спектральных линий W и Zr, т.е. SrF_2 оказывается малоэффективной добавкой при определении в графитовом порошке труднолетучих элементов, склонных к карбидообразованию. Аналогичные кривые испарения в присутствии добавки и без нее получены и для остальных труднолетучих элементов – B, Be, Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, W и Zr. На рис. 2 на примере Co и Si показано влияние исследуемых добавок на характер испарения элементов средней летучести. Видно, что в случае труднолетучих W и Zr введение AlF_3 и ZnF_2 способствует как росту интенсивности спектральных линий этих элементов, так и их быстрому полному испарению из кратера электрода, что свидетельствует об образовании в кратере электрода их легколетучих фторидов. Использование же добавки SrF_2 практически не влияет на интенсивность и время полного испарения Co и Si. Из рис. 1, 2 видно также, что максимальный рост интенсивности спектральных линий трудно- и среднелетучих элементов наблюдается в присутствии фторсодержащей добавки ZnF_2 (кривые 2). Этот факт можно объяснить, очевидно, благоприятным сочетанием значений потенциала ионизации цинка и температуры кипения его фторида. Потенциал ионизации исследуемых трудно- и среднелетучих элементов (табл. 1) составляет 7–8 эВ. Оптимальная температура плазмы для возбуждения их атомных линий, рассчитанная нами по предложенной в работе [19] формуле, составляет 5800–5900 °С. Эффективная температура плазмы чистой угольной дуги равна 6000 °С [20]. Известно [21], что введение в плазму элементов с высокими V_i (около 10 эВ) практически не влияет на эффективную температуру столба дуги. Следовательно, введение добавки ZnF_2 (V_i цинка 9.393 эВ) в угольную дугу не приводит к изменению ее эффективной температуры, она остается близкой к величинам $T_{\text{онт}}$ для возбуждения атомных спектральных линий определяемых в графите трудно- и среднелетучих элементов. В то же

время введение в плазму дуги элементов с низким V_i (5–6 эВ) вызывает снижение эффективной температуры плазмы дуги, причем снижение температуры плазмы тем больше, чем ниже V_i вводимого элемента и больше его концентрация в столбе дуги. Следовательно, введение в анализируемый графитовый порошок фторидов алюминия и стронция, потенциалы ионизации металлов в которых составляют всего 5.985 и 5.694 эВ соответственно, вызывает снижение температуры плазмы до 5600 ± 100 °C [20], что

является причиной меньшей эффективности этих добавок по сравнению с фторидом цинка. Из рис. 1, 2 также видно, что фторид цинка особенно эффективен при определении труднолетучих W и Zr, склонных к образованию карбидов в кратере электрода. Опыт показал, что это справедливо и для остальных исследуемых труднолетучих элементов (B, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti), также склонных к образованию в кратере электрода высококипящих карбидов. Из рис. 1, 2 видно, что в присутствии ZnF_2 полное испарение

Таблица 1. Температуры кипения металлов и оксидов, а также потенциалы ионизации (V_i) исследуемых элементов-примесей и длины волн спектральных линий, используемые для их определения

Элемент	λ , нм	$T_{\text{кип Me}}$, °C	$T_{\text{кип МехОx}}$, °C	V_i , эВ
B	249.772	3865	1860	8.29
Be	313.042	2970	4120	9.32
Co	306.182	2870	3143	7.88
Cr	302.156	2672	3800	6.76
Fe	302.064	2862	3414	8.23
Hf	277.335	4600	5400	6.82
Mo	315.820	4639	1200	7.10
Nb	309.417	4742	4744	6,77
Si	288.160	2350	2950	8.15
Ta	293.355	5458	>5000	7,89
Ti	307.865	3287	2972	6.84
V	310.229	3377	1750	6.74
W	294.698	5828	1800	7.86
Zr	268.945	4409	4300	6.95

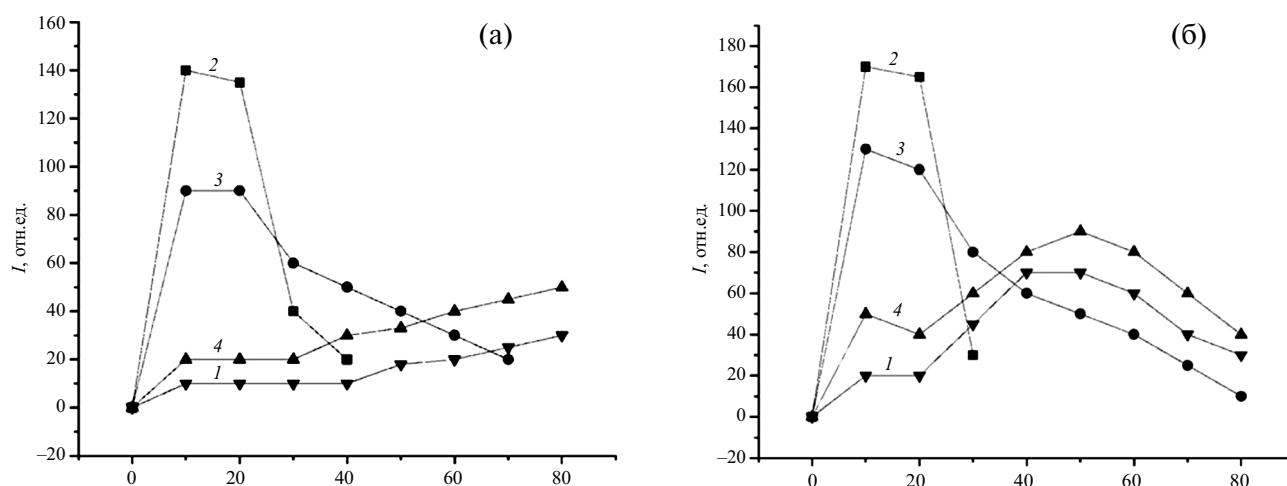


Рис. 1. Кривые испарения труднолетучих (а) W и (б) Zr из графитового порошка без добавок (1) и в присутствии добавок: 2 – 5 мас. % ZnF_2 , 3 – 10 мас. % AlF_3 , 4 – 10 мас. % SrF_2 .

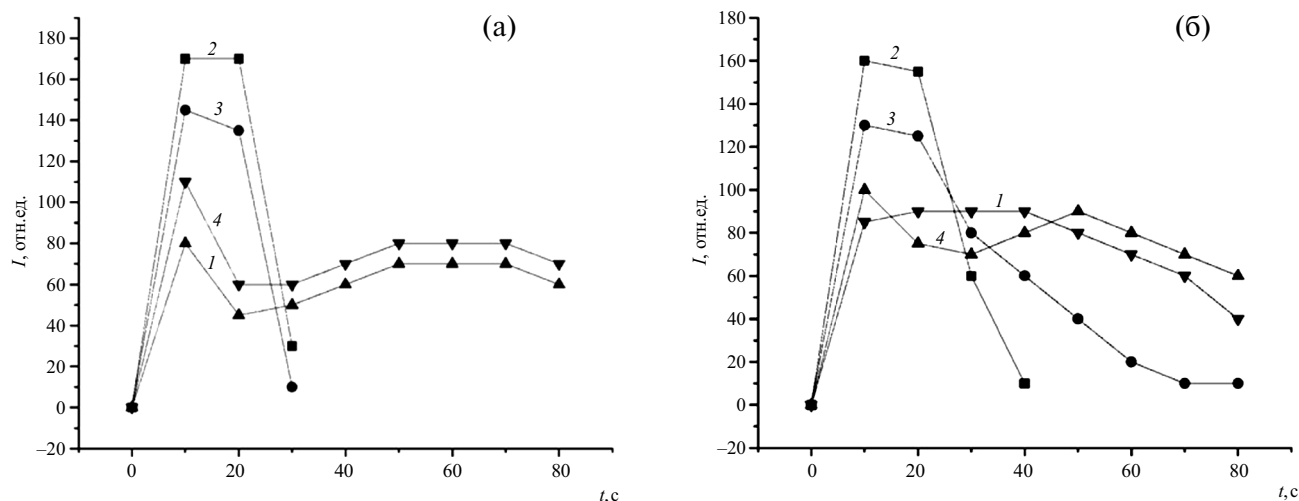


Рис. 2. Кривые испарения среднелетучих (а) Со и (б) Si из графитового порошка без добавок (1) и в присутствии добавок: 2 – 5 мас. % ZnF_2 , 3 – 10 мас. % AlF_3 , 4 – 10 мас. % SrF_2 .

определяемых элементов из кратера электрода происходит в течение первых 30 с горения дуги, поэтому после 30–40 с они в плазме дуги отсутствуют (кривые испарения 2).

Для сравнения эффективности действия различных добавок исследовали также влияние на характер испарения элементов добавки 4 мас. % NaCl , которая традиционно рекомендуется для снижения пределов определения различных элементов в графите [8]. На рис. 3 приведены кривые испарения труднелетучего циркония и среднелетучего железа из графита в присутствии NaCl , ZnF_2 и без добавок. Видно, что в присутствии NaCl наблюдается лишь незначительный рост интенсивности спектральных линий этих элементов, и он значительно

меньше, чем в присутствии фторида цинка. Очевидно, такой незначительный эффект действия NaCl объясняется лишь совместным улетучиванием определяемых элементов из кратера электрода с этой добавкой, а не образованием их легколетучих соединений. Это еще раз подтверждает вывод [12], что добавка NaCl действует скорее как спектроскопический буфер, а не как химически активная добавка. По этой причине ее использование при определении труднелетучих элементов в графите нецелесообразно. Аналогичные зависимости получены и для всех остальных исследуемых в данной работе элементов-примесей.

В табл. 2 приведены c_{lim} трудно- и среднелетучих элементов в графите в присутствии

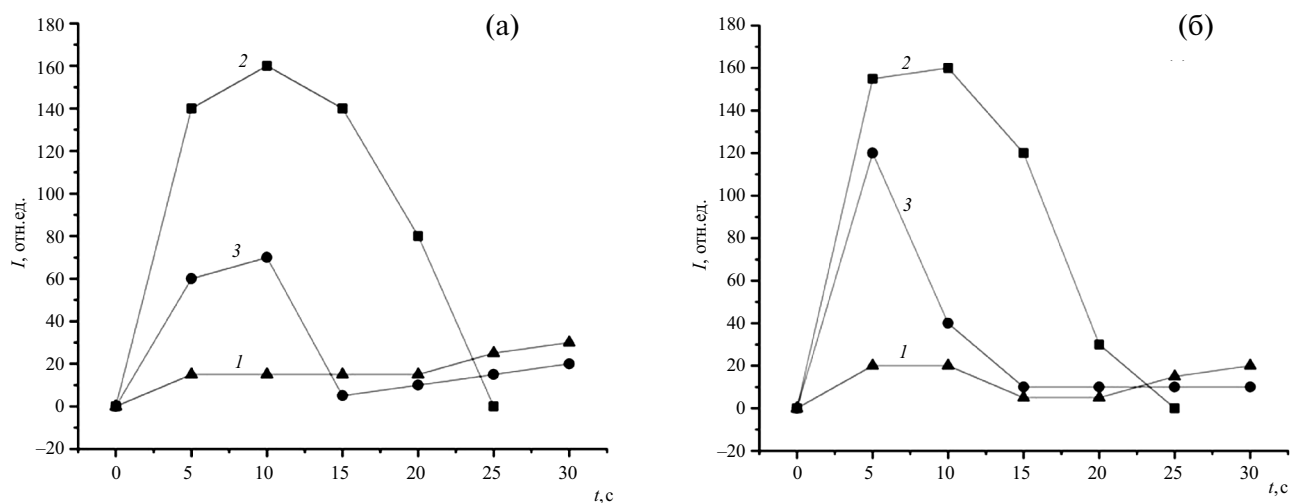


Рис. 3. Кривые испарения (а) Zr и (б) Fe из графитового порошка без добавок (1) и в присутствии добавок: 2 – 5 мас. % ZnF_2 , 3 – 4 мас. % NaCl .

и в отсутствие добавки ZnF_2 , которые оценивали по концентрации в нижней точке градуировочного графика, найденной с приемлемой точностью [22]. Из табл. 2 видно, что использование фторида цинка способствует снижению c_{lim} среднелетучих элементов на два, а труднолетучих элементов-примесей на три порядка.

Важным метрологическим параметром наряду с c_{lim} определяемых элементов является точность результатов анализа. Известно, что при отсутствии систематической погрешности точность анализа определяется случайной погрешностью, которая выражается относительным стандартным отклонением результатов определения элементов (s_r). Причинами появления случайной погрешности анализа могут быть (среди прочего) нестабильность условий возбуждения спектров и регистрации интенсивности спектральных линий, а также неравномерность поступления определяемых элементов в плазму дуги из кратера электрода. Из-за высоких температур кипения соединений труднолетучих элементов, в виде которых они могут находиться в графитовом порошке (табл. 1), их испарение происходит не из всего объема кратера электрода, а только из тех мест, на которые опирается бегающее пятно дуги, имеющей температуру около 6000 °С. В результате сходимость определения таких элементов невысока. Образование в кратере электрода легколетучих фторидов способствует быстрому, полному и равномерному

испарению труднолетучих элементов в плазму дуги, что должно способствовать улучшению сходимости результатов анализа. Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что использование фторида цинка способствует улучшению сходимости результатов определения элементов-примесей в два раза.

Помимо пределов определения и сходимости результатов определений важной метрологической характеристикой анализа является правильность полученных результатов. Правильность результатов определения в дуговом АЭА в значительной степени зависит от идентичности соединений, в виде которых определяемый элемент находится в анализируемом объекте и образце сравнения. Выполнить это требования при определении некоторых труднолетучих элементов в графите особенно трудно, так как в анализируемом образце они могут содержаться как в виде металлов или оксидов, так и в виде карбидов. Температуры кипения этих соединений некоторых труднолетучих элементов значительно отличаются, а значит, различен и характер испарения этих элементов из кратера электрода. Например, температуры кипения оксидов В, V и W лежат около 1800 °С, а Мо – около 1200 °С, в то время как температуры кипения этих металлов и бора и их карбидов составляют 4000–5000 °С. На рис. 4а показаны кривые испарения молибдена из кратера электрода дуги в виде

Таблица 2. Пределы определения (c_{lim}) и сходимость результатов определения (s_r) средне- и труднолетучих элементов в графите в присутствии добавки 5 мас. % ZnF_2 и без добавки ($n = 10$, $P = 0.95$)

Элемент	c_{lim} , мас. %		s_r	
	без добавки	с ZnF_2	без добавки	с ZnF_2
B	1×10^{-3}	5×10^{-6}	0.21	0.10
Be	5×10^{-4}	5×10^{-7}	0,18	0.09
Co	1×10^{-3}	1×10^{-5}	0.20	0.10
Cr	1×10^{-3}	1×10^{-5}	0.16.	0.08
Fe	1×10^{-3}	5×10^{-6}	0.22	0.12
Hf	5×10^{-2}	3×10^{-5}	0.19	0.11
Mo	5×10^{-3}	2×10^{-6}	0.18	0.10
Nb	5×10^{-3}	5×10^{-6}	0,16	0.09
Si	1×10^{-3}	5×10^{-6}	0.20	0.10
Ta	5×10^{-2}	5×10^{-5}	0.19.	0.08
Ti	1×10^{-3}	4×10^{-6}	0.20	0.12
V	5×10^{-4}	2×10^{-6}	0.17	0.08
W	5×10^{-3}	5×10^{-5}	0.21	0.08
Zr	5×10^{-3}	2×10^{-5}	0.20	0.11

оксида и карбида. Видно, что испарение молибдена в виде оксида, имеющего более низкую температуру кипения, происходит активно в течение первых 20 с горения дуги. Одновременно в кратере электрода происходит восстановление оксида до металла, а также образование карбида молибдена. Интенсивность испарения молибдена падает, и поступление этих соединений в плазму дуги начинается только после 40 с. Испарение молибдена из электрода в виде карбида из-за его высокой температуры кипения затруднено, поэтому интенсивность его спектральной линии невысока. Рост интенсивности начинается только после 40 с горения дуги, когда электрод уже достаточно разогрет. Такое несовпадение в интенсивностях кривых испарения может приводить к систематической погрешности в результатах определения таких элементов, если состав их соединений в анализируемом образце и в образцах сравнения неидентичен. Поскольку информация о том, в виде какого соединения находится определяемый элемент в анализируемом графитовом порошке, отсутствует, идентичность составов образцов сравнения и анализируемых образцов гарантировать невозможно и результат анализа может содержать систематическую погрешность. Устранению различия в характере испарения различных соединений элемента из электрода может способствовать применение химически активной добавки, приводящее к образованию в кратере электрода легколетучих соединений определяемых элементов. В связи с этим изучили характер испарения оксидов и карбидов В, Мо, V и W из графитового порошка в дуге постоянного в присутствии оптимальной в данном случае фторирующей добавки ZnF_2 . На рис. 4б приведены кривые испарения молибдена из электрода в виде оксида и карбида в присутствии ZnF_2 . Видно, что

характер испарения оксида и карбида молибдена из электрода дуги постоянного тока в присутствии добавки ZnF_2 становится практически идентичным. Иными словами, образование легколетучих фторидов при использовании фторида цинка в качестве добавки позволяет обеспечить идентичность характера испарения труднолетучих элементов из электрода, независимо от того, в виде какого соединения они первоначально находились в анализируемом образце, что должно способствовать устранению систематических погрешностей в результатах анализа. В табл. 3 приведены данные проверки правильности результатов анализа графита на содержание В, Мо, V и W методом введено—найденно в присутствии добавки ZnF_2 и без добавки для случая отсутствия идентичности составов соединений этих элементов в анализируемом образце (в виде карбидов) и образце сравнения (в виде оксидов). Из таблицы видно, что без добавки найденные значения не укладываются в доверительный интервал, что свидетельствует о присутствии систематической погрешности в результатах анализа. При использовании добавки ZnF_2 полученные данные укладываются в доверительный интервал, т.е. систематическая погрешность при определении В, Мо, V и W в графите отсутствует, невзирая на различие форм присутствия этих элементов в анализируемых образцах и образцах сравнения.

В табл. 4 приведены результаты проверки правильности определения всех исследуемых в статье элементов-примесей в графитовом порошке в присутствии добавки ZnF_2 для соответствующего уровня концентраций методом введено—найденно. Полученные результаты (табл. 4) свидетельствуют об отсутствии значимых различий между введенными и найденными содержаниями для всех определяемых элементов.

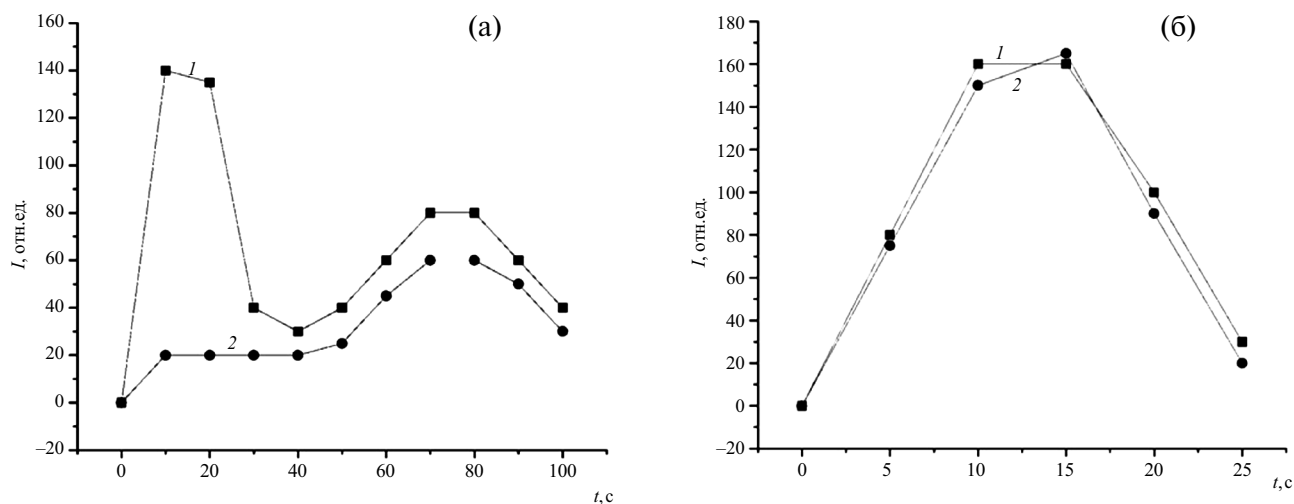


Рис. 4. Сравнительные кривые испарения молибдена из кратера электрода дуги в виде (1) оксида и (2) карбида (а) без добавки и (б) с добавкой 5 мас. % ZnF_2 .

Таблица 3. Сравнение результатов определения труднолетучих элементов в графите в присутствии добавки 5 мас. % ZnF_2 и без добавки при отсутствии идентичности состава соединений в анализируемом образце (в виде карбидов) и образце сравнения (в виде оксидов) ($n = 4$, $P = 0.95$)

Элемент	Введено, $c \times 10^3$, мас. %	Найдено, $c \times 10^3$, мас. %		s_r	
		без ZnF_2	с ZnF_2	без ZnF_2	с ZnF_2
B	5.0	3.6 ± 1.2	4.7 ± 0.8	0.21	0.10
Mo	5.0	3.4 ± 1.0	5.0 ± 0.8	0.18	0.10
V	5.0	3.8 ± 1.0	4.6 ± 0.7	0.17	0.09
W	5.0	3.3 ± 1.1	4.5 ± 0.9	0.21	0.12

Таблица 4. Проверка правильности результатов определения средне- и труднолетучих элементов в графитовом порошке в присутствии добавки 5 мас. % ZnF_2 дуговым атомно-эмиссионным методом ($n = 4$, $P = 0.95$)

Элемент	Введено, мас. %	Найдено, мас. %	s_r
B	5.0×10^{-5}	$(4.6 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	0.10
Be	5.0×10^{-5}	$(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	0.09
Co	5.0×10^{-5}	$(4.7 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	0.10
Cr	5.0×10^{-5}	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	0.08
Fe	5.0×10^{-5}	$(4.5 \pm 0.9) \times 10^{-5}$	0.12
Hf	1.0×10^{-4}	$(0.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	0.11
Mo	5.0×10^{-5}	$(4.7 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	0.10
Nb	5.0×10^{-5}	$(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	0.09
Si	5.0×10^{-5}	$(4.8 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	0.10
Ta	1.0×10^{-4}	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.08
Ti	5.0×10^{-5}	$(4.5 \pm 0.9) \times 10^{-5}$	0.12
V	5.0×10^{-5}	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	0.08
W	1.0×10^{-4}	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.08
Zr	5.0×10^{-5}	$(4.5 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	0.11

* * *

Таким образом, установлено, что из используемых фторсодержащих добавок лишь AlF_3 и ZnF_2 способствуют образованию в кратере электрода дуги легколетучих фторидов трудно- и среднелетучих элементов при определении их в графитовом порошке. Об этом свидетельствует как значительный рост интенсивности спектральных линий определяемых элементов, так и их быстрое испарение из кратера электрода в плазму дуги. При этом наиболее эффективной добавкой является ZnF_2 , который позволяет снизить c_{lim} определяемых труднолетучих элементов в графите на два-три порядка до $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-5}$ мас. % и улучшить сходимость результатов их определений в два раза по сравнению с анализом графитового порошка без использования добавок. Кроме того, использование фторида цинка позволяет устранить систематическую погрешность в результатах определений, возникающую из-за разницы в составе соединений определяемых элементов в анализируемом образце и образцах сравнения, и улучшить тем самым правильность результатов анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было. Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00296-24-01.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 23463-79 Графит порошковый особой чистоты. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1991. 9 с.
2. *Виргильев Ю.С.* Примеси в реакторном графите и его работоспособность // Атомная энергия. 1998. Т. 84. № 1. С. 7.
3. *Русанов А.К.* Основы количественного анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. С. 158.
4. *Фришберг А.А.* Повышение чувствительности определения при помощи химически активных носителей // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. № 2. С. 187.
5. *Терек Т., Мика Й., Гегуш Э.* Эмиссионный спектральный анализ. М.: Мир, 1982. С. 233.

6. *Семенова А.А., Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Гаврилова Н.К.* Влияние добавок хлоридов щелочноземельных элементов на спектральное определение титана циркония и гафния // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 2145.
7. *Карякин А.В., Штепа Е.В.* Влияние катиона добавки на интенсивность спектральных линий микроэлементов в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 18. (*Karyakin A.V., Shtepa L.P.* Influence of carrier cations on the intensity of spectral lines of microelements in atomic-emission spectral analysis. // J. Appl. Spectrosc. 1991. V. 54. № 1. P. 10.)
8. *Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р.* Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298.
9. *Лейкин С.В., Орлова В.А.* Определение титана, циркония, молибдена и ванадия в высокочистом оксиде алюминия α -модификации // Высокочистые вещества. 1990. № 3. С. 189.
10. *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.
11. *Елинсон С.В., Петров К.И.* Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965. 240 с.
12. *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.
13. *Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д.* Синтез и испытания стандартного образца состава графитового коллектора микропримесей // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 45.
14. *Золотарева Н.И., Гражулене С.С.* Использование химически активных добавок для повышения чувствительности определения редкоземельных элементов и тория дуговым атомно-эмиссионным методом. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 9. С. 11.
15. *Золотарева Н.И., Гражулене С.С.* Влияние химически активных добавок на характер испарения труднолетучих примесей при их дуговом атомно-эмиссионном определении в алюминии и его оксиде // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79. № 2. С. 1. (*Zolotareva N. I., Grazhulene S. S.* Influence of chemically active additives on the nature of the evaporation of highly volatile impurities during their determination in aluminum and its oxide by Arc atomic emission spectrometry // J. Anal. Chem. 2024. V. 79. № 2. P. 161.)
16. *Золотарева Н.И., Гражулене С.С.* Поведение и фракционирование труднолетучих примесей

- в дуге постоянного тока при анализе циркония атомно-эмиссионным методом // Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 2. С. 1. (Zolotareva N.I., Grazhulene S.S. Behavior and fractionation of low-volatile impurities in a DC Arc in the analysis of zirconium by atomic emission spectrometry // J. Anal. Chem. 2023. V. 78. №. 2. P. 187.)
17. Верятин У.Д., Машурев В.П. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. С. 54.
18. Бурмий Ж.П., Золотарева Н.И., Хвостиков В.А., Гражулене С.С. Фотоэлектрическая регистрация эмиссионных спектров на основе приборов с зарядовой связью // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 26.
19. 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.
20. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. Л.: Химия, 1971. С. 105.
21. Зайдель А.Н., Калитеевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.: Физматгиз, 1960. 686 с.
22. 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.)

STUDY OF THE MECHANISM OF EVAPORATION OF IMPURITY ELEMENTS IN ARC ATOMIC EMISSION ANALYSIS OF HIGH-PURITY GRAPHITE POWDER IN THE PRESENCE OF FLUORINE-CONTAINING ADDITIVES

N. I. Zolotareva^{a, *}, S. S. Grazhulene^a

^a*Institute of Problems of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences Chernogolovka, Russia*

^{*}*E-mail: zol@iptm.ru*

Abstract. The effect of chemically active fluorine-containing additives AlF_3 , ZnF_2 , and SrF_2 on the nature of evaporation of low- and medium-volatile impurity elements from the crater of a DC arc electrode during graphite powder analysis is studied. It is shown that the use of AlF_3 and ZnF_2 contributes to a significant increase in the intensity of the spectral lines of the elements being determined and a decrease in the time of their complete evaporation from the electrode crater. It is found that the most effective additive is zinc fluoride at a concentration of 5 wt. %. In this case, the maximum increase in intensity is observed in the case of low-volatile elements prone to carbide formation. The use of ZnF_2 made it possible to reduce the limits of determination of low- and medium-volatile elements in graphite powder by direct arc atomic emission analysis by 2–3 orders of magnitude to $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-5}$ wt. % and to improve the convergence of their determination results by two times compared to the analysis of graphite powder without the use of additives.

Keywords: arc atomic emission analysis, graphite powder, chemically active fluorine-containing additives, limits of determination, repeatability of results.