

3. OST 95 10117–2003. Uran. Khimiko-spektral'naya metodika izmereniya soderzhaniya primesei [Uranium. Chemical-spectral method for measuring the content of impurities]. — Moscow: Izd. VNIINM, 2001 [in Russian].
4. OST 95 555–2002. Plutonii, ego splavy s uranom, tsirkoniem, galliem, dioksid plutoniya, smeshannoe uran-plutonievoe oksidnoe toplivo. Metodika spektral'nogo analiza [Plutonium, its alloys with uranium, zirconium, gallium, plutonium dioxide and mixed uranium-plutonium oxide fuel. The technique of spectral analysis]. — Moscow: Izd. VNIINM, 2001 [in Russian].
5. Karpov Yu. A., Savostin A. P. Metody probnootbora i probopodgotovki [Methods of sampling and sample preparation]. — Moscow: Binom. Laboratoriya znanii, 2003. — 243 p. [in Russian].
6. Tsygankova A. R., Shaverina A. V., Shelpakova I. R., Saprykin A. I. Sravnenie analiticheskikh vozmozhnostei kombinirovannykh metodik analiza vysoko chistykh veshchestv s vozbuздheniem izlucheniya v duge postoyannogo toka i induktivno svyazannoj plazme [The comparison of analytical possibilities of combined methods for analysis of high-purity substances by direct current arc and inductivity coupled plasma methods] / Analit. Kontrol'. 2012. Vol. 16. N 4. P. 420 – 424 [in Russian].
7. Lisenko D. G., Dombrovskaya M. A. Standartnye obraztsy sostava grafitovogo kollektora mikroprimesei: sintez, attestatsiya, primenie [Certified reference materials of graphite collector of microimpurities: synthesis, certification, application] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 285 – 294 [in Russian].
8. MI 1992–98. GSI. Metrologicheskaya attestatsiya SO sostava veshchestv i materialov po protsediure prigotovleniya [State system for ensuring the uniformity of measurements of solid and disperse. Metrological attestation of reference materials of substances and materials composition by preparation procedure]. — Yekaterinburg: Izd. UNIIM, 1998. — 14 p. [in Russian].
9. State Standard GOST 8.531–2002. GSI. Standartnye obraztsy sostava monolitnykh i dispersnykh materialov. Sposoby otsenivaniya odnorodnosti [State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment]. — Moscow: Izd-vo standartov, 2002. — 11 p. [in Russian].
10. R 50.2.031–2003 GSI. Standartnye obraztsy sostava i svoistv veshchestv i materialov. Metodika otsenivaniya kharakteristiki stabil'nosti [State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard specimens of composition and properties of substances and materials — method for assessment of stability characteristics]. — Moscow: Izd-vo standartov, 2003. — 12 p. [in Russian].

УДК 543.42:661.666

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ

© М. А. Домбровская, Д. Г. Лисиенко, Ч. Г. Гильмуллина, Е. Д. Кубрина¹

Статья поступила 11 октября 2016 г.

Оптимизированы условия атомно-эмиссионного спектрального определения примесей в порошковом графите методом фракционной дистилляции в дуговом разряде переменного тока. Регистрация спектров выполнена с использованием спектрометра PGS-2, оснащенного анализатором МАЭС. Изучено влияние силы тока разряда, состава и концентрации буферной добавки, способа дозирования пробы на результаты анализа.

Ключевые слова: графитовый коллектор микропримесей; атомно-эмиссионный спектральный анализ; фракционная дистилляция.

При выполнении анализа отработанного высокоактивного ядерного горючего и материалов высокой чистоты широко применяют различные способы отделения матрицы и концентрирования определяемых примесей на графитовом порошке в качестве коллектора. Графитовый концентрат анализируют методом эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением, используя для градуировки спектрометров (спектрографов) комплекты стандартных образцов (СО) состава графита или графитового коллектора микропримесей.

Целью исследований являлось изучение и совершенствование атомно-эмиссионной методики определения Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W,

Zn, Zr в порошковом графите квалификации осч 8-4 по ГОСТ 23463–79 и создаваемых стандартных образцах состава графитового коллектора микропримесей СОГ-30.

В качестве базовой в АИЦ — Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики (РАЛ) УрФУ использована разработанная и аттестованная в ОАО «ВНИИНМ им. А. А. Бочвара» методика СТК-33-2014 «Уран. Химико-спектральная методика измерения содержания примесей». По данной методике возможно определение подавляющего большинства перечисленных анализов, за исключением Ag, Be, Bi, Re, Ru, Sb, Sn, Th. Сущность методики измерений (МИзм) состоит в реализации условий фракционного испарения разных групп контролируемых компонентов в присутствии буферных добавок: спектроскопического буфера (СБ) — NaCl или химически активного буфера (ХАБ) — BiF₃ в концентраци-

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: margodomb@yandex.ru

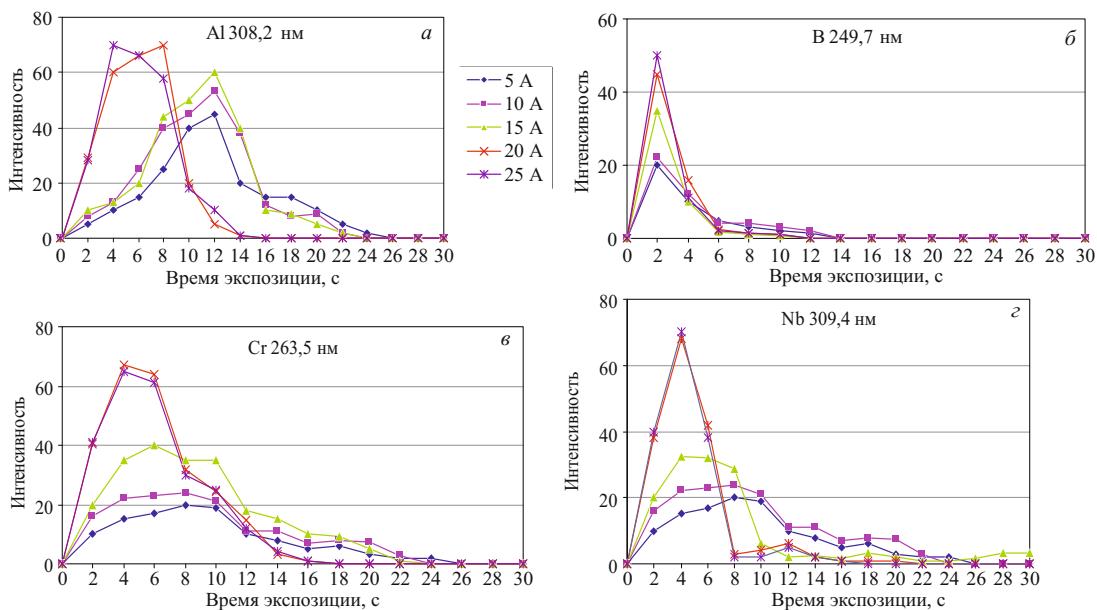


Рис. 1. Временные развертки интенсивностей аналитических линий Al (а), B (б), Cr (в) и Nb (г) в зависимости от силы тока разряда

ях 1 и 20 % соответственно в дуге постоянного или переменного тока силой 12 или 16–18 А при времени экспозиции 30 с. В дуге переменного тока предусмотрено ступенчатое повышение силы тока от 10–12 А в начале возбуждения до 16–18 А. Навеску анализируемой пробы 30 мг отбирают на весах и помещают в кратер графитового электрода типа «рюмка», уплотняют материал.

В ходе исследований спектры возбуждали в дуговом разряде переменного тока, поддерживаемом генератором «Везувий», регистрировали с помощью спектрометра PGS-2, оснащенного анализатором МАЭС, в режимах временных разверток и интегральных сигналов, формируемых за время экспозиции. Тип электрода и масса пробы во всех экспериментах соответствовали условиям методики СТК.

При изучении влияния параметров разряда на интенсивность линий анализаторов пробу вводили 10 % химически активного буфера BiF_3 . В режиме кривых выгорания общее время экспонирования составляло 30 с при шаге регистрации 2 с. В условиях линейных экспериментов варьировали силу тока разряда, содержания СБ и ХАБ, способ помещения пробы в кратер электрода.

Как известно, сила тока дуги влияет на динамику изменения температуры электрода с пробой и испарения анализаторов. При этом «рюмка» нагревается до более высокой температуры, чем электроды других форм [1], что обеспечивает более быстрое поступление контролируемых компонентов в плазму. Силу тока разряда изменяли в диапазоне от 5 до 25 А в соответствии с возможностью регулирования параметров генератора. Кривые выгорания представлены на рис. 1. В целом полученные зависимости отвечают приведенным в работе [1]. Для всех элементов увеличение силы тока приводит к сокращению времени выгора-

ния и существенному возрастанию интенсивности линий из-за увеличения скорости поступления паров за счет более быстрого прогрева рабочей части «рюмки». При 20 и 25 А максимальный сигнал остается практически постоянным, что позволяет рекомендовать для поддержания при анализе силу тока 20 А как отвечающую более благоприятному режиму работы генератора. Оптимальное время экспозиции при определении всей совокупности анализаторов составляет не более 20 с. При индивидуальном определении быстро выгорающих элементов (например, бора) время экспозиции может быть уменьшено до минимального, отвечающего конкретным условиям (в частности, для бора — 5 с).

Влияние вида и содержания буферных добавок изучали для рекомендованных в методике СТК соединений — NaCl и BiF_3 . Во многих публикациях [2, 3] авторы рассматривают механизм действия галогенидов *s*-*p*- и *d*-металлов в качестве буферных добавок на интенсивность линий анализаторов. В условиях работы проведена сравнительная оценка роли NaCl и BiF_3 при их введении в состав анализируемых проб в разных содержаниях. Массовую долю NaCl изменяли от 0,5 до 5 %, BiF_3 — от 5 до 20 % при следующих условиях: сила тока разряда — 20 А, время накопления — 20 с для интегрального сигнала и в режиме регистрации выгорания. Значения интенсивности линий контролируемых элементов приведены в таблице. Как следует из сравнения полученных значений, введение в анализируемую пробу NaCl повышает интенсивность атомных линий Al, B, Co, Fe, Mg, Mo, Ni, Si, причем резкое увеличение сигнала (в 3–4 раза) наблюдается при возрастании массовой доли буфера до 3 %, а затем значения интенсивности линий практически не изменяются. В соответствии с этим при реализации методики содержание СБ должно составлять не менее 3 %,

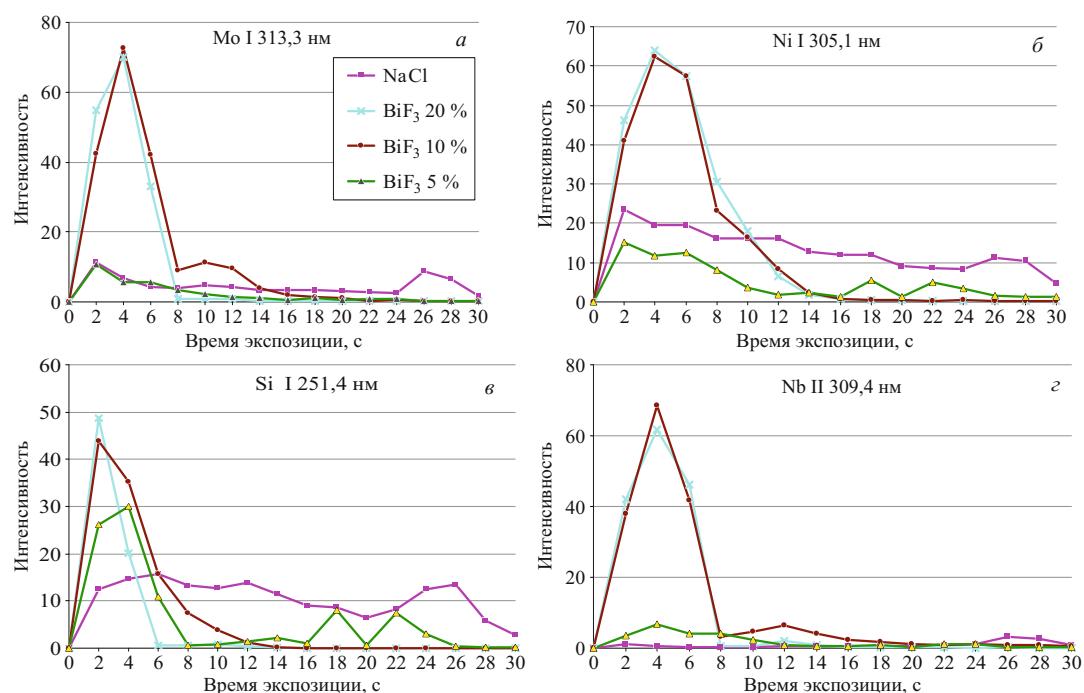


Рис. 2. Временные развертки интенсивностей аналитических линий Mo (*а*), Ni (*б*), Si (*в*) и Nb (*г*) в зависимости от вида и содержания буферной добавки

так как при меньших содержаниях могут наблюдаться значительные вариации сигналов и снижение повторяемости. Аналиты, образующие трудно диссоциирующие бинарные оксиды или карбиды (B, Nb, Ta, Zr), в присутствии NaCl возбуждаются лишь в малой степени, о чем свидетельствуют низкие значения интенсивности их линий. Это позволяет оценить механизм действия хлорида натрия исключительно как спектроскопического буфера.

Данное заключение подтверждают результаты, полученные при введении в состав анализируемого материала фторида висмута. Для элементов, образующих в результате протекания термохимических реакций легколетучие фториды (B, Mo, Nb, Si, Ta, V, Zr), даже при относительно невысокой концентрации BiF₃ в сравнении с рекомендациями методики СТК характерно существенное увеличение интенсивности линий. Такой механизм действия фторида висмута следует и из рассмотрения кривых выгорания, представ-

ленных на рис. 2. В условиях данного эксперимента массовая доля NaCl в пробе составляла 3 %, в то время как содержание фторида висмута варьировали от 5 до 20 %. Оптимальным содержанием BiF₃ в материалах является 10 % (см. таблицу), что в сравнении с рекомендованным методикой СТК содержанием, равным 20 %, снижает вероятность внесения неконтролируемых загрязнений с ХАБ.

Для упрощения заполнения электрода пробой проведено сравнение кривых выгорания при помещении в кратер порции материала в виде навески и отбора такой же массы дозирующими устройством — мерником. Характер временного распределения и интегрального значения интенсивности линий не зависит от способа введения пробы в кратер электрода, поэтому возможно более простое и быстрое дозирование пробы мерником. Подтверждена необходимость уплотнения материала в кратере, в противном случае из-за «разбрзгивания» порошка разрядом происхо-

Значения интенсивности линий анализаторов при различном содержании буферных добавок в пробе

Аналитическая линия, нм	NaCl			BiF ₃			
	0,5	3	5	5	7	10	20
Al I 308,2	11,5	37,5	43,1	14,7	15,2	20,0	15,0
B I 249,7	2,7	3,7	3,9	10,0	10,2	20,0	15,6
Fe I 302,0	3,1	11,7	13,5	7,5	8,0	15,5	15,5
Mn II 257,6	28,6	15,1	10,4	15,8	15,5	27,8	25,5
Ni I 305,1	1,0	4,2	3,8	5,4	6,0	11,5	13,4
Si I 251,4	1,7	2,3	2,1	3,5	3,8	5,8	5,5
Ti II 316,9	0,2	1,0	0,8	5,7	6,4	7,2	8,0
Zr II 339,2	0,02	0,05	0,06	0,5	0,7	6,0	4,6

дит существенное уменьшение сигнала и резко ухудшается повторяемость измерений.

Результатом выполненных исследований явились следующие рекомендации: изменение содержания буферных добавок NaCl и BiF_3 до 3 и 10 % соответственно; повышение силы тока дугового разряда до 20 А при обязательном уплотнении пробы в кратере «кюмки», уменьшение времени экспозиции до 20 с.

Предложенные изменения учтены при разработке методики определения массовой доли примесей в графите, аттестованной в ФГУП «УНИИМ» (Свидетельство об аттестации № 253.003/01.00258/2016).

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 327 с.
2. Отмахов В. И., Петрова Е. В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 82 – 85.
3. Золотарева Н. И., Гражулене С. С. Использование реакций фторирования в кратере электродра дуги постоянного тока для снижения пределов обнаружения и повышения надежности атомно-эмиссионного определения элементов / Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 504 – 509.

REFERENCES

1. Zil'bershtein Kh. I. (ed.). Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv [Spectral analysis of pure substances]. — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 327 p. [in Russian].
2. Otmakhov V. I., Petrova E. V. Optimizatsiya uslovii provedeniya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza poroshkovykh prob slozhnogo sostava na grafitovoi osnove [Optimization of conditions for atomic-emission spectral analysis of graphite-based powder samples of complex composition] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 82 – 85 [in Russian].
3. Zolotareva N. I., Grazhulene S. S. Ispol'zovanie reaktsii ftorirovaniya v kratere elektrodra dugi postoyannogo toka dlya snizheniya predelov obnaruzheniya i povysheniya nadezhnosti atomno-émissionnogo opredeleniya elementov [Use of fluorination reactions in the electrode crater for lowering the detection limits and increasing the reliability of the direct-current arc atomic emission determination of elements] / Zh. Analit. Khim. 2003. Vol. 58. N 5. P. 504 – 509 [in Russian].

УДК 543.423

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ОКСИДА ЕВРОПИЯ¹

© Е. С. Кошель², В. Б. Барановская^{2,3}, Ю. А. Карпов^{2,3}

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Исследованы возможности прямого дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия с использованием спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Изучены кривые выгорания примесей в присутствии различных носителей. Оптимизированы условия проведения анализа и параметры спектрометра. Разработана методика прямого дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия в диапазоне содержаний $3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс. с улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению со стандартизированной методикой.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; дуговой источник возбуждения; редкоземельные элементы; европий; многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС).

Европий является одним из самых дорогих лантаноидов, как и другие редкоземельные элементы (РЗЭ), его весьма широко применяют в высокотехнологичном секторе наукоемкой промышленности — европий используют в качестве поглотителя нейтронов в атомных реакторах, а его оксид — в атомно-водородной

энергетике при термохимическом разложении воды; соединения европия применяют в синтезе различных материалов для микроэлектроники и для создания лазеров [1, 2]. Использование в подобных сферах требует тщательного контроля химической чистоты европия и его соединений, особенно по редкоземельным примесям (РЗП).

Анализ редкоземельных металлов (РЗМ) является одной из трудных задач аналитической химии, европий здесь не исключение. Связано это как с физико-химическими свойствами его соединений, так и со строением электронной оболочки атома. Число линий в спектре может достигать десятков тысяч. Нормативная база по анализу редкоземельных металлов и мате-

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ по гранту 14-03-00688А.

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкometаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия;
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: lizaveta567yandex.ru

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.