

Научная статья

УДК 543.51; 669.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-134-144

## АНАЛИЗ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

*А.В. Алексеев<sup>1</sup>, П.В. Якимович<sup>1</sup>, А.В. Кошелев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

**Аннотация.** Проведено определение примесей 72 элементов в алюминии высокой (4N) чистоты методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР). Выполнен подбор наиболее подходящей пробоподготовки, включая предварительное кислотное травление пробы. Для достижения максимальных аналитических сигналов от всех искомым элементов выбраны соответствующие параметры настройки оборудования. Рассчитаны коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) для всех определяемых элементов с использованием стандартного образца алюминия.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР), алюминий, алюминиевые сплавы, определение вредных примесей

**Для цитирования:** Алексеев А.В., Якимович П.В., Кошелев А.В. Анализ алюминия методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом // Труды ВИАМ. 2023. № 5 (123). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-134-144.

Scientific article

## ANALYSIS OF ALUMINUM BY GLOW DISCHARGE HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY

*A. V. Alekseev<sup>1</sup>, P. V. Yakimovich<sup>1</sup>, A. V. Koshelev<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

**Abstract.** In this work, the impurities of 72 elements in high purity (4N) aluminum were determined by the method of high-resolution glow discharge mass spectrometry (GDMS). The most suitable sample preparation was selected, including preliminary acid etching of the sample. To achieve the maximum analytical signals from all the required elements, the appropriate equipment settings were selected. Relative sensitivity coefficients (RCF) were calculated for all the elements being determined using a standard aluminum sample.

**Keywords:** high-resolution glow discharge mass spectrometry (GDMS), aluminium, aluminium alloys, determination of harmful impurities

**For citation:** Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Koshelev A.V. Analysis of aluminum by glow discharge high resolution mass spectrometry. *Trudy VIAM*, 2023, no. 5 (123), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-134-144.

### Введение

Алюминий и алюминиевые сплавы имеют широчайшее применение в различных отраслях промышленности (особенно в авиационной) и науки. Изделия из данных материалов характеризуются низкой массой при высокой удельной прочности и жесткости, что повышает несущую способность конструкций и их весовую эффективность [1–6]. Первичный алюминий (используемый при производстве сплавов и композиционных

материалов) высокой (чистота 3N–4N) и особой (чистота 5N – не менее 99,999 % (по массе) алюминия) чистоты применяется помимо авиастроения в микроэлектронике [7, 8].

Для получения качественных сплавов и композиционных материалов необходимо контролировать чистоту первичного алюминия в части содержания примесей множества различных элементов [9]. Особенно важной и вместе с тем сложной задачей является анализ алюминия высокой и особой чистоты.

Для определения железа (в диапазоне содержаний 0,005–2,0 % (по массе)) в алюминиевых сплавах используют классический метод спектрофотометрии. Навеску пробы растворяют в соляной кислоте, далее добавляют гидрохлорид гидроксилamina для восстановления всех атомов железа до двухвалентного состояния. Затем вносят 1,10-фенантролин, получая окрашенное комплексное соединение, имеющее светопоглощение при длине волны 510 нм [10]. Методом спектрофотометрии возможно также проводить определение висмута (в диапазоне концентраций 0,005–0,8 % (по массе)) в алюминиевых сплавах. Анализируемый образец растворяют в смеси серной и азотной кислот, приливают раствор йодистого калия, в результате чего образуется оранжево-желтое комплексное соединение, поглощающее свет при длине волны 465 нм [11]. Все вышеприведенные методики имеют высокую точность, однако характеризуются недостаточными пределами определения, а также чрезвычайно длительными и трудоемкими.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии позволяет определять кремний в алюминиевых сплавах в диапазоне содержаний 0,1–1,0 % (по массе). Пробу растворяют в смеси азотной и соляной кислот, затем вносят раствор бромфтористоводородной кислоты, в результате чего образуется фторидный комплекс кремния. Далее полученный раствор разбавляют и распыляют в пламени ацетилен-закись азота, измеряя поглощение при длине волны 251,6 нм [12]. К недостаткам данной методики можно отнести возможность одновременного определения только одного элемента и узкий диапазон измеряемых концентраций.

Одним из наиболее популярных методов многоэлементного определения низких содержаний (<10 мкг/г) примесей в различных материалах является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [13]. К основным недостаткам метода ИСП-МС можно отнести наличие спектральных интерференций (наложений) – чаще всего происходит наложение аналитических сигналов от оксидных полиатомных ионов основы сплава на сигналы от искомым элементов ( $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$  на  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}_2^+$  на  $^{82}\text{Se}^+$  и др. [14]), что приводит к получению недостоверных результатов анализа. Метод ИСП-МС требует проведения длительной и трудоемкой пробоподготовки, связанной с растворением пробы в смесях различных кислот, что также приводит к разбавлению анализируемого образца и, как следствие, к повышению пределов определения.

Одним из наиболее подходящих методов анализа материалов высокой чистоты является масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом, позволяющая проводить полный элементный анализ в диапазоне концентраций от  $10^{-7}$  до 100 % (по массе) непосредственно из твердого образца без длительной пробоподготовки и разбавления. Наличие масс-анализатора с двойной фокусировкой ионов высокого разрешения дает возможность преодолевать подавляющее большинство спектральных интерференций [15]. Расчет содержаний искомым элементов возможно проводить с применением минимального количества (в большинстве случаев достаточно одного) стандартных образцов состава анализируемого материала благодаря широкому диапазону линейности и стабильности работы источника ионизации. При этом способе пробоотбора матричные эффекты меньше, чем при искровом способе и в индуктивно связанной плазме [16].

Цель данной работы – исследование возможности анализа (определение 72 элементов) алюминия высокой чистоты (предполагаемая чистота металла 4N–5N) методом масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией образцов в источнике тлеющего разряда путем выбора наиболее подходящей пробоподготовки, условий анализа, а также с применением одного стандартного образца.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

### Методы исследования

#### Аппаратура

Для проведения исследования использовали масс-спектрометр высокого разрешения с тлеющим разрядом Element GD Plus. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку рабочих параметров прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем (табл. 1). Прибор имеет три фиксированных разрешения: 300 (низкое LR), 4000 (среднее MR) и 10000 (высокое HR), что позволяет практически полностью устранить спектральные интерференции, а также обладает более высокой чувствительностью по сравнению с квадрупольным масс-анализатором низкого разрешения (метода ИСП-МС).

Таблица 1

Условия определения элементов на масс-спектрометре Element GD Plus

Параметры	Значения параметра
Источник тлеющего разряда (источник GD)	Типа Гримма (с плоским катодом), работающий в режиме <i>fast flow</i> (расход аргона 100–1000 мл/мин)
Материал анода и трубки потока (позволяет определять содержание серы <2 ppm)	Особо чистый графит с пиролитическим покрытием, внутренний диаметр анода 8 мм
Материал конуса интерфейса (позволяет определять содержание серы <2 ppm)	Особо чистый графит
Давление аргона в источнике тлеющего разряда	1 мБар
Расход разрядного газа ( $Ar \geq 99,998\%$ )	425 мл/мин
Ток разряда	50 мА (режим непрерывного постоянного тока)
Напряжение разряда	Не более 1400 В
Разрешение масс-анализатора	300 4000 10000
Напряжение на фокусной линзе	–1200 В
Предварительный прожиг образца для удаления поверхностных загрязнений и стабилизации сигналов основы	Не менее 2 мин (для стабилизации сигналов основы)

Первичную обработку поверхности образцов проводили на станке HERZOG HT350 на абразивах из оксида алюминия (абразивы на других основах применять нельзя из-за возможного внесения загрязнений в виде сторонних элементов на поверхность образца) зернистостью 40.

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения масс-спектрометра Element GD Plus.

*Реагенты и объекты исследования*

Для кислотного травления проб использовали азотную кислоту марки ос.ч., очищенную с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR, и 40%-ную (по массе) фтористоводородную кислоту. Для сушки образцов после травления использовали этиловый спирт высшей очистки по ГОСТ 5962–2013

В работе использовали сертифицированный стандартный образец алюминия CRM 351/1. Проведен анализ экспериментального образца (анализировали несколько проб от одного образца) алюминия высокой чистоты (предполагаемая чистота металла 4N–5N).

**Результаты и обсуждение***Кислотное травление анализируемого образца*

В соответствии с нормативным документом ASTM F1593–08 [17] непосредственно перед началом анализа необходимо проводить кислотное травление пробы (поверхность которой должна быть предварительно выровнена) алюминия с целью устранения с поверхности образца оксидной пленки, а также других возможных загрязнений. Для этого во фторопластовом стакане объемом 300 мл приготовили кислотную смесь азотной и фтористоводородной кислот в соотношении 3:1 (использование соляной кислоты нежелательно из-за растворения ею самого материала алюминия и вымывания из него примесей, что может привести к занижению полученных результатов анализа). Объем кислотной смеси подбирали исходя из размера анализируемого образца для достижения его полного погружения в раствор для травления. В стандарте [17] указано, что продолжительность травления составляет несколько минут, однако и после 30 мин реакция образца с кислотной смесью не наступала. Для ускорения химической реакции количество фтористоводородной кислоты увеличили в 3 раза, тогда соотношение азотной и фтористоводородной кислот составило 3:3. После этого химическая реакция началась (активно появились пузырьки по всему объему раствора) и стала проступать структура на поверхности пробы (рис. 1, б), что свидетельствовало о разрушении и удалении оксидной пленки. Далее по истечении 10 мин кислотную смесь выливали и образец 3 раза промывали этиловым спиртом (дистиллированную воду применять нельзя из-за возможности попадания примесей различных элементов из воды в поры анализируемого образца, что повлияет на правильность результатов анализа). После испарения спирта пробу незамедлительно анализировали.

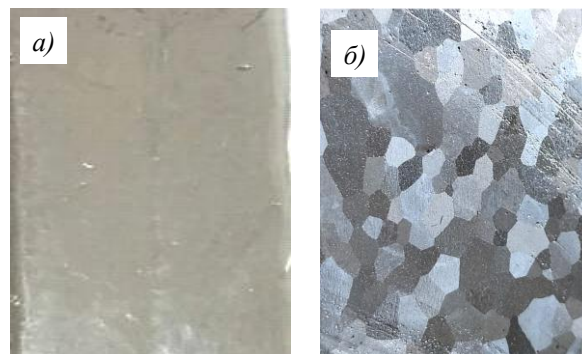


Рис. 1. Поверхность пробы алюминия высокой чистоты до кислотного травления (а) и после (б)

Вышеописанную процедуру осуществляли только для одной пробы из анализируемого образца, для остальных проб проводили только шлифовку поверхности с использованием абразивов на основе оксида алюминия.

Выбор изотопов определяемых элементов

На следующем этапе работы выбрали изотопы определяемых элементов (Li, Be, B, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U) с учетом их максимальной распространенности – для достижения максимального аналитического сигнала с минимальным числом возможных интерференций (табл. 2) [14].

Таблица 2

Изотопы определяемых элементов, их основные интерференции и разрешение прибора

Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Необходимое разрешение	Разрешение прибора
7Li	72,36	–	–	LR
9Be	100	–	–	LR
11B	80,18	–	–	LR
23Na	85,69	–	–	LR
24Mg	78,99	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	1604	LR, MR
27Al	100	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$ , $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$	1453, 1085	LR, MR
28Si	92,2	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	1557, 958	MR
31P	100	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$	1457, 967	MR
32S	95,02	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	1802	MR
39K	87,87	–	–	LR
44Ca	96,33	–	–	LR
44Ca	2,09	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2687, 1281, 965	MR
45Sc	100	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}^+$ , $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2901, 1207, 1078, 1066	MR
47Ti	7,44	–	–	LR
51V	99,75	–	–	LR
52Cr	83,79	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2375, 2367	LR, MR
55Mn	100	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	2248	LR, MR
56Fe	91,75	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2503	MR
59Co	100	$^{58}\text{NiH}^+$	5906	LR
60Ni	26,22	$^{59}\text{CoH}^+$	5853	LR
63Cu	69,17	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	3687	MR
66Zn	27,9	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ , $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	4827, 4419	MR
71Ga	39,89	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+$ , $^{142}\text{Nd}^{++}$ , $^{142}\text{Ce}^{++}$	8587, 2432, 2371	MR, HR
73Ge	7,72	$^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ , $^{146}\text{Nd}^{++}$	10646, 2203	MR, HR
75As	100	$^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ , $^{58}\text{Ni}^{16}\text{OH}^+$ , $^{150}\text{Nd}^{++}$	11509, 4544, 1929	MR, HR
82Se	8,73	$^{82}\text{Kr}$ , $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^+\text{H}^+$	25361 (82 Se справа), 4577, 4276, 3455	MR
85Rb	87,41	–	–	LR
88Sr	78,92	–	–	LR
89Y	100	–	–	LR
91Zr	11,22	$^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+$	129866	LR
93Nb	100	–	–	LR
95Mo	15,92	–	–	LR
101Ru	96,33	–	–	LR
103Rh	63,71	–	–	LR
105Pd	82,37	–	–	LR
107Ag	51,84	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	23494	LR
111Cd	12,80	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	32332	LR
115In	95,71	$^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ , $^{115}\text{Sn}$	37921, 212783	LR

Окончание таблицы 2

Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Необходимое разрешение	Разрешение прибора
119Sn	8,585	–	–	LR
121Sb	57,21	–	–	LR
126Te	18,95	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	14987	LR
127I	60,72	–	–	LR
133Cs	95,02	–	–	LR
137Ba	11,23	$^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	3657	MR
139La	99,9	$^{99}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$	3650	MR
140Ce	88,45	$^{100}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{100}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	3601, 3930	MR
141Pr	100	$^{101}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$	3548	MR
146Nd	17,17	–	–	LR
147Sm	95,36	–	–	
153Eu	82,13	–	–	
157Gd	15,65	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$	7331	HR
159Tb	63,82	–	–	LR
163Dy	85,31	–	–	LR
165Ho	73,32	–	–	LR
166Er	21,02	–	–	LR
169Tm	63,96	–	–	LR
172Yb	83,54	–	–	LR
175Lu	83,49	–	–	LR
178Hf	27,28	–	–	LR
181Ta	99,99	–	–	LR
182W	26,50	–	–	LR
185Re	37,43	–	–	LR
189Os	58,34	–	–	LR
193Ir	75,63	–	–	LR
195Pt	84,46	–	–	LR
197Au	34,79	–	–	LR
201Hg	31,02	–	–	LR
205Tl	70,48	–	–	LR
207Pb	22,08	–	–	LR
209Bi	100	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	4413	LR, MR
232Th	84,35	–	–	LR
238U	98,63	–	–	LR

Разрешение прибора для каждого элемента выбирали с тем расчетом, чтобы устранить все возможные интерференции; аналитические сигналы – максимальны, так как при увеличении разрешения чувствительность прибора уменьшается.

#### *Расчет коэффициентов относительных чувствительностей*

В методе масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом для количественной оценки результатов анализа используют коэффициенты относительной чувствительности, полученные с применением стандартных образцов, идентичных или близких по составу определяемой матрице. Первоначально определяют относительную интенсивность изотопов – значение IBR (Ion Beam Ratio), рассчитываемое для элемента  $x$  [15]:

$$IBR_x = \frac{I_x / A_x}{\sum (I_i / A_i)},$$

где  $I_x$  – значение интенсивности изотопа определяемого элемента  $x$  (импульс/с);  $A_x$  – распространенность изотопа определяемого элемента  $x$  (%).

В знаменателе данного уравнения сумма значений интенсивностей всех определяемых элементов пробы, а не только интенсивность матричного элемента (или внутреннего стандарта). Далее вычисляют коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ, Relative Sensitivity Factor – RSF):

$$RSF_x = \frac{C_x}{IBR_x},$$

где  $C_x$  – сертифицированное содержание элемента  $x$  в стандартном образце алюминия CRM 351/1.

Таким образом, далее рассчитаны КОЧ для всех искомых элементов (табл. 3).

Таблица 3

**Коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ), полученные в ходе анализа стандартного образца алюминия CRM 351/1**

Элемент	<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>
КОЧ	7,02	6,12	6,49	2,47	1,51	3,04	3,66	3,43	4,32	3,34	0,45	0,59
Элемент	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Br</b>	<b>Se</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>
КОЧ	1,51	2,44	3,83	2,34	1,33	5,13	3,85	3,77	1,85	2,07	0,54	0,56
Элемент	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>
КОЧ	3,41	1,45	1,29	4,89	4,43	4,63	2,03	0,56	0,64	0,75	0,81	0,88
Элемент	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>
КОЧ	0,85	1,08	0,91	0,96	0,79	1,24	1,61	0,97	0,87	0,96	0,93	0,84
Элемент	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>
КОЧ	1,28	1,01	1,18	1,04	1,03	0,96	1,85	3,85	0,68	1,23	1,41	1,02
Элемент	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>V</b>	<b>Mo</b>	<b>Eu</b>	<b>Tl</b>	<b>U</b>	<b>Th</b>	<b>Hg</b>	<b>Sm</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>
КОЧ	1,36	2,94	0,54	0,92	0,89	4,08	0,85	0,86	0,91	1,32	0,66	0,41

Далее полученные значения КОЧ использовали для расчета концентраций определяемых элементов.

#### *Выбор времени абляции*

Для получения достоверных результатов анализа необходимо подобрать время абляции (прожига) образца тлеющим разрядом, при этом необходимо достичь полного удаления с поверхности пробы загрязнений и постоянства (выхода на плато) содержания определяемых элементов. Выполнен анализ двух проб (пробы после шлифования поверхности (рис. 2, а) и после кислотного травления (рис. 2, б)) от исследуемого образца и рассчитаны концентрации элементов (на рис. 2 для удобства представлена часть элементов), полученные за разное время абляции. На рис. 2 представлены зависимости значения относительной концентрации элементов ( $C_{\text{относительное}} = C_{\text{абсолютное}} / C_{\text{максимальное}}$ ) от времени абляции.

Видно, что полное удаление с поверхности пробы загрязнений и выхода на плато концентраций искомых элементов достигается уже после 5 мин прожига для пробы после кислотного травления, для пробы после шлифования данный эффект достигнут только после 15 мин. Таким образом, для анализа алюминия методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом необходимо проводить пробоподготовку путем кислотного травления образца и выполнять предварительную абляцию в течение 5 мин.

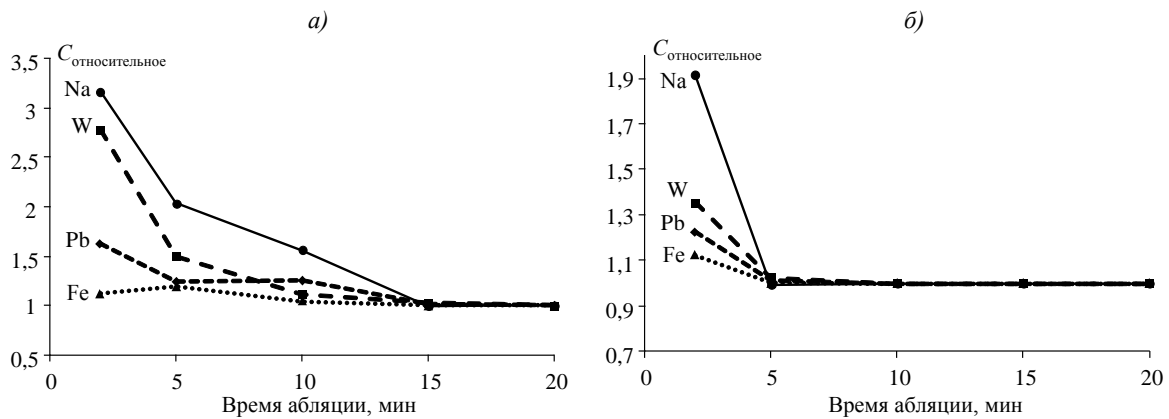


Рис. 2. Зависимости относительной концентрации элементов от времени абляции для пробы после шлифования поверхности (а) и после кислотного травления (б)

#### Результаты анализа алюминия высокой чистоты

В табл. 4 представлены результаты анализа алюминия высокой чистоты, для сравнения приведены значения концентраций как для пробы после кислотного травления (время предварительной абляции 5 мин), так и после шлифования (время предварительной абляции 15 мин).

Таблица 4

#### Результаты анализа алюминия высокой чистоты методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом

Элемент	Массовая доля элементов, мкг/г, для пробы	
	после кислотного травления	после шлифования
Li	0,23	0,25
Be	0,007	0,0068
B	0,087	0,081
Na	1,66	1,63
Mg	1,13	1,23
Si	6,22	6,03
P	0,58	0,64
S	6,53	6,47
Cl	0,56	0,52
K	1,13	1,1
Ca	0,25	0,31
Sc	0,038	0,041
Ti	6,16	6,28
V	0,42	0,41
Cr	0,13	0,1
Mn	0,092	0,087
Fe	5,77	5,64
Co	0,05	0,052
Ni	0,31	0,33
Cu	6,05	6,13
Zn	2,42	2,31
Ga	0,83	0,82
Ge	0,027	0,022
As	0,24	0,23
Br	0,0099	0,0087
Se	0,056	0,058
Rb	0,0099	0,0093

Элемент	Массовая доля элементов, мкг/г, для пробы	
	после кислотного травления	после шлифования
Sr	0,0035	0,0032
Y	0,02	0,022
Zr	0,14	0,13
Nb	0,0088	0,0083
Mo	0,045	0,046
Ru	0,037	0,033
Rh	0,029	0,031
Pd	0,039	0,036
Ag	0,59	0,54
Cd	0,028	0,026
In	0,0039	0,0036
Sn	0,03	0,032
Sb	0,024	0,023
Te	0,029	0,028
I	0,0079	0,0077
Cs	0,0017	0,0019
Ba	0,098	0,099
La	0,57	0,58
Ce	0,52	0,54
Pr	0,067	0,064
Nd	0,26	0,25
Sm	0,031	0,032
Eu	0,0006	0,0005
Gd	0,085	0,084
Tb	0,0078	0,0074
Dy	0,052	0,053
Ho	0,0059	0,0058
Er	0,022	0,024
Tm	0,0026	0,0024
Yb	0,0081	0,0087
Lu	0,002	0,0025
Hf	0,031	0,036
Ta	0,03	0,034
W	0,19	0,17
Re	0,012	0,013
Os	0,019	0,018
Ir	0,0026	0,0024
Pt	0,0073	0,007
Au	0,0093	0,0096
Hg	0,079	0,074
Tl	0,59	0,57
Pb	0,16	0,14
Bi	0,0062	0,0063
Th	0,056	0,055
U	0,01	0,012
Al	999955	999955

Видно, что значения концентраций для двух проб значительно не различаются, что подтверждает правильность полученных результатов. При этом чистота алюминия составила 4N: 99,9955 % (по массе) (значение рассчитано как разница суммы концентраций примесей от 100 %).

### Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом возможно проводить анализ (определять примеси 72 элементов) алюминия высокой чистоты;
- наиболее подходящей пробоподготовкой является кислотное травление пробы (смесью азотной и фтористоводородной кислот в соотношении 3:3) в течение 10 мин с последующей промывкой поверхности этиловым спиртом высшей очистки;
- для расчета коэффициентов относительной чувствительности возможно использовать только один стандартный образец состава алюминия;
- время предварительной абляции для проб после кислотного травления должно составлять 5 мин, после шлифовки абразивом на основе оксида алюминия 15 мин.

### Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
2. Попович А.А., Панченко О.В., Наумов А.А., Свиридов А.В., Скупов А.А., Сбитнева С.В. Сварка трением с перемешиванием алюминий-литиевого сплава В-1469-Т // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-11-17.
3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
4. Шавнев А.А., Бабашов В.Г., Варик Н.М. Непрерывные волокна оксида алюминия (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
5. Имамединов Э.Ш., Валуева М.И. Композиционные материалы для поршневых двигателей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 19–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-19-28.
6. Оглодков М.С., Щетинина Н.Д., Рудченко А.С., Пантелеев М.Д. Направления развития перспективных алюминий-литиевых сплавов для авиационно-космической техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
7. ГОСТ 11069–74. Алюминий первичный. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1974. С. 1–2.
8. Kurochkin V.D., Kravchenko L.P. Analysis of impurities in high-purity aluminum oxide by glow discharge mass spectrometry // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2006. Vol. 45. P. 493–499. DOI: 10.1007/s11106-006-0111-0.
9. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. № 2. С. 40–46.
10. ГОСТ 11739.6–99. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения железа. М.: Изд-во стандартов, 1999. С. 1–3.
11. ГОСТ 11739.4–90. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения висмута. М.: Изд-во стандартов, 1990. С. 21–22.
12. ГОСТ 11739.7–99. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения кремния. М.: Изд-во стандартов, 1999. С. 8–9.
13. Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Летов А.Ф., Дворецков Р.М. Плазменные методы анализа элементного химического состава никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 483–497. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-483-497.
14. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 4. С. 335–369.
15. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2011. Vol. 26. P. 693–726.
16. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Потапов С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 4. С. 1–15.
17. ASTM F1593–08. Standard Test Method for Trace metallic Impurities in Electronic Grade Aluminum by High Mass-Resolution Glow-Discharge Mass Spectrometry. USA, 2014. P. 1–9.

## References

1. Kablov E.N. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
2. Popovich A.A., Panchenko O.V., Naumov A.A., Sviridov A.V., Skupov A.A., Sbitneva S.V. Friction stir welding of aluminum-lithium alloy V-1469-T. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-11-17.
3. Kablov E.N., Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu. Aluminium-lithium alloys of a new generation and layered aluminum-glass plastics based on them. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
4. Shavnev A.A., Babashov V.G., Varrik N.M. Continuous fibers based on alumina (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
5. Imametdinov E.S., Valueva M.I. Composites for piston engines (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 19–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-19-28.
6. Oglodkov M.S., Shchetinina N.D., Rudchenko A.S., Panteleev M.D. Directions of the development of promising aluminum-lithium alloys for aero-space engineering (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
7. State Standard 11069–74. *Aluminum primary. Marks*. Moscow: Publ. house of standards, 1974, pp. 1–2.
8. Kurochkin V.D., Kravchenko L.P. Analysis of impurities in high-purity aluminum oxide by glow discharge mass spectrometry. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006, vol. 45, pp. 493–499. DOI: 10.1007/s11106-006-0111-0.
9. Kablov E.N., Chabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Conformity assessment of new materials using high-level RM and MI. *Kompetentnost*, 2017, no. 2, pp. 40–46.
10. State Standard 11739.6–99. *Alloys aluminum casting and deformable. Methods for the determination of iron*. Moscow: Publ. house of standards, 1999, pp. 1–3.
11. State Standard 11739.4–90. *Alloys aluminum casting and deformable. Methods for the determination of bismuth*. Moscow: Publ. house of standards, 1990, pp. 21–22.
12. State Standard 11739.7–99. *Alloys aluminum casting and deformable. Methods for the determination of silicon*. Moscow: Publ. house of standards, 1999, pp. 8–9.
13. Karachevtsev F.N., Alekseev A.V., Letov A.F., Dvoretsov R.M. Plasma methods of nickel alloys elemental chemical composition analysis. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 5, pp. 483–497. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-483-497.
14. Pupyshv A.A., Epova E.N. Spectral noise of polyatomic ions in the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Analitika i kontrol*, 2001, vol. 5, no. 4, pp. 335–369.
15. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, vol. 26, pp. 693–726.
16. Ganeev A.A., Gubal A.R., Uskov K.N., Potapov S.V. Glow Discharge Analytical Mass Spectrometry. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2012, no. 4, pp. 1–15.
17. ASTM F1593–08. *Standard Test Method for Trace metallic Impurities in Electronic Grade Aluminum by High Mass-Resolution Glow-Discharge Mass Spectrometry*. ASTM International, 2014, pp. 1–9.

## Информация об авторах

**Алексеев Андрей Владимирович**, научный сотрудник, к.б.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

**Якимович Павел Витальевич**, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

**Кошелев Артем Викторович**, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

## Information about the authors

**Andrey V. Alekseev**, Researcher, Candidate of Sciences (Bio.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

**Pavel V. Yakimovich**, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

**Artem V. Koshelev**, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.02.2023.  
The article was submitted 14.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.02.2023.