

## ВЛИЯНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ГРАФИТОВЫХ ПЕЧЕЙ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ СИГНАЛЫ

А. Н. Кулик \*, Ю. В. Рогульский, А. Н. Бугай,  
В. Ю. Ильяшенко, А. Н. Калинкевич

УДК 543.421

Институт прикладной физики НАН Украины,  
40030, Сумы, Украина; e-mail: cainelexy@gmail.com

(Поступила 5 мая 2020)

*Изучена динамика ухудшения свойств продольно нагреваемых печей для спектрометров с электротермической атомизацией пробы в присутствии соединений вольфрама, циркония и палладия, используемых в качестве химических модификаторов, со временем. Обсуждены визуальные изменения состояния исследуемых печей и показана потеря их углеродного материала в ходе эксперимента. Проанализированы полученные на разных стадиях деградации атомно-абсорбционные сигналы серебра и меди для немодифицированной и модифицированных печей. Предложено объяснение причин ускоренного повреждения пирографитового покрытия и последующего разрушения основы из поликристаллического графита для печей, подвергшихся модификации.*

**Ключевые слова:** графитовая печь, пирографитовое покрытие, деградация, химический модификатор, атомизация.

*Time dynamics of the working characteristics degradation of longitudinally heated furnaces for spectrometers with electrothermal atomization of the sample in the presence of compounds of tungsten, zirconium and palladium used as chemical modifiers has been studied. Visual changes in the state of the investigated furnaces are discussed and the loss of their carbon material during the experiment is shown. The atomic absorption signals of silver and copper recorded at different stages of degradation for unmodified and modified furnaces are analyzed. An explanation of the reasons for accelerated damage to the pyrographite coating and subsequent destruction of the polycrystalline graphite base for furnaces subjected to modification is suggested.*

**Keywords:** graphite furnace, pyrolytic graphite coating, degradation, chemical modifier, atomization.

**Введение.** Среди широко применяемых спектрально-аналитических методов атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой печи (ЭТААС) — один из наиболее распространенных и доступных. Малая скорость анализа ЭТААС компенсируется высокой чувствительностью и низкими пределами обнаружения элементов, надежностью и простотой конструкции приборов, а также относительно небольшой стоимостью аналитического оборудования.

Операторы, продолжительное время работающие с атомно-абсорбционными спектрометрами (ААС), укомплектованными электротермическими атомизаторами (ЭТА), отмечают, что по мере деградации (износа), так называемого “старения” печи с пирографитовым покрытием (ПП), временная зависимость температуры ее нагревания изменяется. Это отмечалось в [1—3], однако данное явление объяснялось уменьшением массы печи и глубоко не изучалось. В процессе износа печь теряет материал неравномерно и может перегреваться в местах с наименьшей площадью сечения стенки [4—7]. Авторы [8] обращали внимание на данный аспект. Различие между установленной и реальной температурами может отрицательно сказаться на правильности и воспроизводимости результатов измерений.

---

## EFFECT OF GRAPHITE FURNACES DEGRADATION ON THE ATOMIC ABSORPTION SIGNALS

A. N. Kulik \*, Yu. V. Rogulsky, O. M. Buhay, V. Yu. Illiashenko, A. N. Kalinkevich (Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Sumy, 40030, Ukraine; e-mail: cainelexy@gmail.com)

Скорость износа печей в основном зависит от наличия примесей в защитном газе, задаваемой термической программы, объема и состава дозируемой пробы, а также используемых химических модификаторов (ХМ). Применение ХМ способно увеличить [9] или сократить срок службы графитовых печей [1, 3, 7]. С учетом механизма действия к ХМ относятся перманентные модификаторы и металлы платиновой группы, в частности соединения вольфрама, циркония и палладия. Добавление их в пробу должно приводить к изменению параметров получаемых атомизационных кривых, т. е. должна изменяться форма аналитического сигнала и смещаться начало его появления.

Серебро и медь — типичные тестовые элементы, используемые в ААС с ЭТА при исследовании кинетики, механизмов атомизации и др. Важно, что серебро не взаимодействует с графитом и легко атомизируется, а медь задерживается в порах стенки печи и температура атомизации ее значительно выше [10]. Близость аналитических линий Ag и Cu позволяет быстро перенастраивать спектрометр в ходе эксперимента.

Цель данной работы — исследование влияния деградации поверхности в присутствии выбранных ХМ на внешний вид, массу, форму, геометрические размеры графитовых печей с ППП и процесса изменения параметров аналитических сигналов серебра и меди в процессе изнашивания.

**Эксперимент.** Установка для изнашивания печей состоит из атомно-абсорбционного спектрометра С115-М1, оснащенного электротермической приставкой “Графит-2” (комплекс КАС-120.1 производства ОАО “SELMI”, Украина). Комплекс оборудован электротермическим атомизатором, аналогом печи Массмана. Температурный диапазон работы 290—3340 К, скорость разогревания в стандартном режиме до 2000 К/с, погрешность установки программным устройством температуры  $\leq 5\%$ . Охлаждение атомизатора водяное. Источником характеристического излучения измеряемых элементов служит лампа с полым катодом. Влияние неселективного поглощения света устраняется с помощью дейтериевого корректора фона. Излучение с резонансной длиной волны попадает на фотоэлектронный умножитель. Имеется внешний и внутренний обдув печи защитным газом (аргоном).

Использованы стандартные печи без платформы, аналогичные HGA-500 от Perkin Elmer (длина 28 мм, внутренний и внешний диаметры 6 и 7.6 мм, радиус дозирочного отверстия (ДО) 1 мм), изготовленные из поликристаллического графита (электрографита (ЭГ)) МПП-6 с покрытием из пирографита (ПГ). Средняя масса печей  $\approx 0.9$  г. Взвешивание проведено на аналитических весах марки ВЛР-20г. Для приготовления калибровочных растворов Ag и Cu использованы стандартные образцы состава водных растворов солей соответствующих металлов (Merck). Аналитические линии с  $\lambda = 328.1$  и  $324.7$  нм. Ширина спектральной щели 0.4 нм.

Модификаторы концентрацией 1 г/л готовились растворением химически чистых вольфрамата натрия, оксинитрата циркония в 0.1 М  $\text{HNO}_3$ , раствор нитрата палладия получен взаимодействием химически чистого металла с азотной кислотой. Концентрации рабочих растворов Ag и Cu 0.025 и 0.1 мг/л. Растворы вносились в печь дозатором МД-10, что соответствовало объему пробы 10 мкл.

Термическая программа (цикл) для серебра состояла из следующих шагов: высушивание жидкости при 360—380 К в течение 60 с и пиролиз при 770 К с продувкой аргоном  $2 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с; атомизация при 2070 К в течение 5 с в режиме газ—стоп и последующий отжиг печи ( $\sim 3000$  К) с включенным потоком защитного газа. Для меди пиролиз при 1270 К, температура атомизации 2770 К. Время атомизации (измеряемый диапазон) выбиралось таким, чтобы печь не перегревалась. В противном случае атомизатор автоматически отключается.

При изнашивании использованы термическая программа измерения меди и равный общий объем жидкой пробы (20 мкл) применительно ко всем печам. Дозирование выполнено в два этапа: 10 мкл раствора соли модификатора, 10 мкл холостого 0.1 М раствора  $\text{HNO}_3$ . В контрольную печь дважды вносился 0.1 М раствор  $\text{HNO}_3$ . Периодически вторая доза заменялась рабочим раствором аналита (серебра или меди), причем серебро измерялось согласно отдельной термической программе. Атомно-абсорбционный сигнал аналита сканировался с шагом 0.016 с и сохранялся компьютером. Дальнейшая обработка измеренных значений осуществлялась программными средствами. После плановых осмотров и взвешиваний контролировалось, чтобы печь занимала первоначальное положение внутри атомизатора.

**Результаты и их обсуждение.** В процессе деградации изменялись отдельные параметры и формы печей атомизатора экспериментальной установки. Поскольку для всех печей задавалась одинаковая термическая программа, намного сильнее сказывалось влияние пробы на скорость потери графитового материала. Наиболее заметно разрушения проявлялись в зонах возможного доступа атмосферного воздуха — отверстия для подачи пробы и щели между удерживающими печь графитовыми

втулками (электрическими контактами) атомизатора. Фактор, ускоряющий износ в области ДО, — механическое воздействие дозатора. Обнаружено, что изнашивания печей без добавления модификатора и с добавлением вольфрамата натрия, оксинитрата циркония, нитрата палладия значительно различаются (табл. 1).

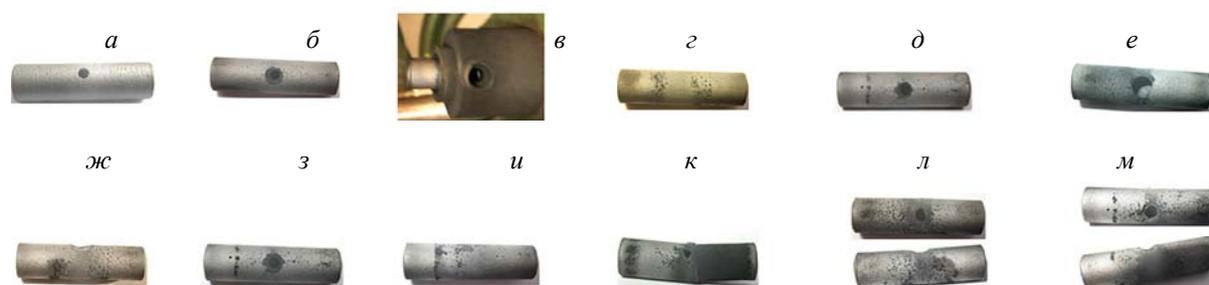


Рис. 1. Визуальные изменения графитовых печей вследствие деградации в присутствии модификаторов: *а* — новая печь; *б, г, ж, л* — модифицированная Zr; *в, д, з, и, м* — Pd; *е* — W; *к* — без модификаторов

**Т а б л и ц а 1. Визуальные изменения графитовых печей вследствие деградации в присутствии модификаторов W, Zr, Pd**

Количество циклов	Модификатор			
	Отсутствует	W	Zr	Pd
0	стандартная новая печь (рис. 1, <i>а</i> )			
20	визуальные изменения отсутствуют (кроме незначительного повреждения ППП у ДО модифицированной Zr печи)			
40	визуальных изменений нет	вокруг ДО начинает разрушаться ППП, других видимых изменений нет		
60	первые видимые изменения	увеличилось ДО, других видимых изменений нет	ППП вокруг ДО продолжает разрушаться, диаметр ДО не увеличился и других видимых изменений нет	деструктивные процессы вблизи ДО продолжаются, заметно изменение ППП напротив щели между графитовыми втулками держателя печи (далее щель); проявляется точечная коррозия ППП на внешней поверхности печи
80	изменения мало заметны	расширилось ДО из-за выгорания ЭГ между внешним и внутренним слоями ППП, другие участки печи остаются целыми	вокруг ДО обнажился ЭГ, отверстие сохранило первоначальный диаметр за счет внутренней поверхности печи; началось разрушение внешнего пиропокрытия (рис. 1, <i>б</i> )	некоторое расширение ДО за счет уничтожения материала печи (как ППП, так и ЭГ); изменилось ППП напротив щели; точечных повреждений на поверхности печи больше (рис. 1, <i>в</i> )
120	заметно разрушение ППП: интенсивнее в пределах аналитической зоны и на поверхности печи, погруженной в графитовую втулку	выгорание ЭГ у ДО ускорилось	ДО увеличилось; заметны признаки коррозии ППП по краям аналитической зоны (рис. 1, <i>г</i> )	увеличение ДО; образование темного кольца напротив щели; рост общего числа точечных повреждений ППП; погруженная в графитовую втулку часть печи изнашивается активнее (рис. 1, <i>д</i> )

Продолжение табл. 1

Количество циклов	Модификатор			
	Отсутствует	W	Zr	Pd
120	усугубление износа в отмеченных областях печи	ДО увеличилось в ~2 раза, заметно разрушение ПГП в аналитической области	разрушения вокруг ДО и аналитической зоны имеют вид “оспин” с белым налетом внутри и цветами побежалости по краям; ПГП явно корродированно (рис. 1, е)	потеря материала печи вокруг ДО и рост его диаметра; кроме броского кольца из отметин против щели, следы износа по всей поверхности печи (рис. 1, ж)
189	усугубление износа в указанных областях	ДО увеличилось до Ø4.0 мм по причине разрушения ЭГ между слоями ПГП; повреждено внешнее ПГП стенки печи	ДО не шире, но стенка местами перфорирована; непреодолимые помехи делают дальнейшие измерения невозможными (рис. 1, з)	диаметр ДО продолжает расти; в области дозирования пробы внешнее ПГП полуразрушено; темное кольцо напротив щели изменяется мало; возле ДО признаки перегрева печи (кристаллы графита)
203	заметны разрушения возле ДО	ДО увеличилось до Ø4.5—5.0 мм, появились кристаллы сублимированного графита; стойкие шумы мешают дальнейшему проведению измерений (рис. 1, и)	—	активируются процессы разрушения внешнего ПГП и ДО печи в описанных выше местах (рис. 1, к)
233	прогрессируют: деградация ПГП той части печи, которая окружена втулкой и разрушение материала возле ДО	—	—	печь согнулась; исчезло внешнее ПГП в месте дозирования пробы и истончилась стенка; явные признаки сублимации графита (рис. 1, л)
389	печь вышла из строя (возле ДО кристаллизовался сублимировавшийся графит, изменился цвет графита в аналитической зоне) (рис. 11, м)	—	—	—

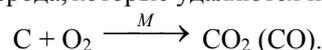
У контрольной печи, где в качестве пробы использован 0.1 М раствор  $\text{HNO}_3$ , заметны изменения ближе к 100 циклам, причем повреждение внешнего слоя ПГП происходило прежде всего на половине, глубоко погруженной в графитовую втулку атомизатора. Вероятно, из-за переизлучения тепла стенками втулки внутри развивается повышенная температура, позволяющая примесям, захваченным защитным газом из окружающей среды, более активно реагировать с поверхностным материалом. На противоположном конце печи, несмотря на изначально высокочистый аргон, после сотен нагреваний остаются отметины напротив продувочных отверстий. Следы повреждения ДО заметны около 200 цикла. Далее разрушение печи лишь прогрессировало: ПГП выгорало, а ДО расширялось. После 240 циклов износ резко активизировался. Вблизи 320 цикла практически не осталось ПГП на внешней стороне окруженной графитовой втулкой части печи, а на 380 цикле в аналитической зоне возле заметно расширившегося ДО появились характерные серые кристаллы сублимировавшегося графита — предвестники скорой поломки печи. Под давлением со стороны графитовых втулок держателя произошло сгибание печи (389 цикл) в аналитической области, где интенсивность износа наибольшая.

Главным итогом деградации печей в присутствии солей различных модификаторов стало то, что все они по разным причинам вышли из строя раньше, чем у контрольной печи началось резкое удаление ППП при идентичной заданной термической программе, т. е. решающую роль сыграли другие разрушающие факторы, которые, по-видимому, связаны с химическим составом пробы. Например, добавление вольфрамата натрия привело к ускоренному расширению ДО, тогда как остальные повреждения выражены слабее. Разрушение заметно уже после 40 циклов, после 100 оно лишь усилилось, после 140 циклов диаметр 3, после 160 — 3.5, после 180 — 4.2, а после 200 — до 5 мм. Вскоре появились критичные для измерений помехи. При ближайшем рассмотрении обнаружена трещина в аналитической зоне (203 цикл). Характерной особенностью износа в присутствии вольфрамата явилось то, что ППП печи долго оставалось целым. Но ЭГ, находящийся между слоями ПП, постепенно удалялся. Доступ к ЭГ открыт вследствие истирания наконечником дозатора края ДО.

В присутствии оксинитрата циркония наружное ППП печи вокруг дозирования отверстия исчезает уже при 20 циклах нагревания, постепенно обнажая ЭГ и формируя желобок диаметром до 5 мм, однако ДО практически не расширяется. После 100 циклов проявляется разрушение внешнего ПП слоя вдоль границы аналитической зоны, где в ходе высыхания пробы концентрируется основная масса модификатора. Очаги разрушения имеют вид каверн со светлым веществом внутри и цветными побежалостями на крае. Некоторые из каверн становятся сквозными дырами. Несмотря на перфорации стенки, печь вышла из строя вследствие деформации по ДО (189 цикл).

Первые признаки деградации печи, где в качестве пробы использован нитрат палладия, появились еще до 60 циклов нагревания. После 80 циклов изменения внешнего вида хорошо заметны: вокруг ДО исчезло ППП, точечные повреждения ПП слоя отчетливо сконцентрировались напротив щели между графитовыми втулками атомизатора и случайным образом рассредоточились по стенке печи с преобладанием в части, погруженной в глубь втулки. Черное вещество вокруг точечных повреждений, по сути являющихся выходом пор ЭГ на поверхность, вероятно, представляет собой диффундировавшую палладиевую чернь [11]. Интенсивность изнашивания существенно ускорилась еще до 200 цикла, особенно части, погруженной в графитовую втулку атомизатора. ДО расширилось, но не более чем в отсутствие модификатора. На 233 цикле стенка в аналитической зоне печи критически истончилась, появились признаки перегрева (сублимированный графит), из-за помех измерения пришлось прекратить.

Вероятная причина ускорения деградации графитовых печей в присутствии вольфрамового, циркониевого и палладиевого модификаторов — их каталитическое действие при окислении углерода, в частности, кислородом: задержавшимся в порах, привнесенным защитным газом, содержащимся в молекулах воды или входящим в состав твердых оксидов [12—18]. Это способствует превращению материала печи в летучие оксиды углерода, которые удаляются из атомизатора потоком защитного газа:



Разрушающие способности рассматриваемых модификаторов имеют свои нюансы. Образовавшиеся вследствие термического разложения вольфрамата оксиды вольфрама слабо взаимодействуют

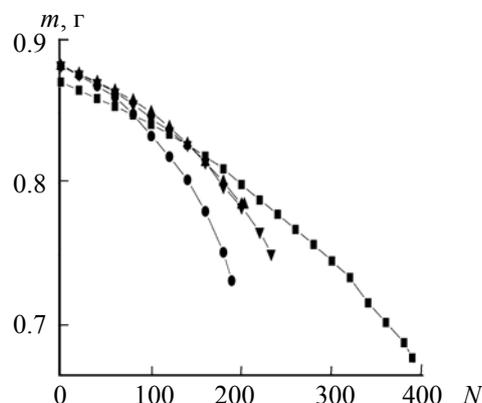


Рис. 2. Зависимость массы печей ( $m$ ) от количества циклов ( $N$ ); немодифицированная печь (■), печи, модифицированные W (▲), Zr (●) и Pd (▼)

с относительно инертным ПГ, поэтому изначально разрушение печи происходит в местах доступа к более активному ЭГ, например у ДО. В отличие от вольфрама цирконий способен проникать и концентрироваться в толще графитовой стенки, соответственно, ее повреждение наблюдается прежде всего в области дозирования оксинитрата [19]. Палладий в составе палладиевой черни может находиться во всех порах печи [11], потому ее износ происходит более-менее равномерно. В процессе деградации масса печей прогнозируемо уменьшается, причем отсутствие модификатора положительно влияет на длительность эксплуатации печи. Несмотря на наименьшую среди печей массу, контрольная печь выходит из строя гораздо позже остальных. Образование в аналитической зоне множества каверн и отверстий рядом с местом локализации соединений циркония указывает на объемную потерю материала внутри стенки печи. В присутствии вольфрамового и палладиевого модификаторов скорость потери массы печей примерно одинаковая, но больше, чем у контрольной печи (рис. 2).

Основной эксплуатационной характеристикой графитовых печей является не столько выход из строя, сколько аналитическое время жизни [7]. Если интенсивность сигнала абсорбции опускается ниже определенного предела, то необходимо проводить перекалибровку прибора или заменить печь новой. Это влечет за собой приостановку измерений и, как следствие, дополнительную потерю времени. Поэтому возникает необходимость заниматься не только проблемой износоустойчивости графитовых частей атомизатора ААС с ЭТА, но и непрерывным контролем сигнала атомизации (рис. 3).

Из-за ухудшения ПГП и потерь аморфного графита под действием высокой температуры стенка печи становится более пористой. Часть аналита, мигрируя сквозь поры, покидает пределы печи. Интенсивность сигналов постепенно уменьшается. Данная закономерность работает в любом случае, однако имеются нюансы.

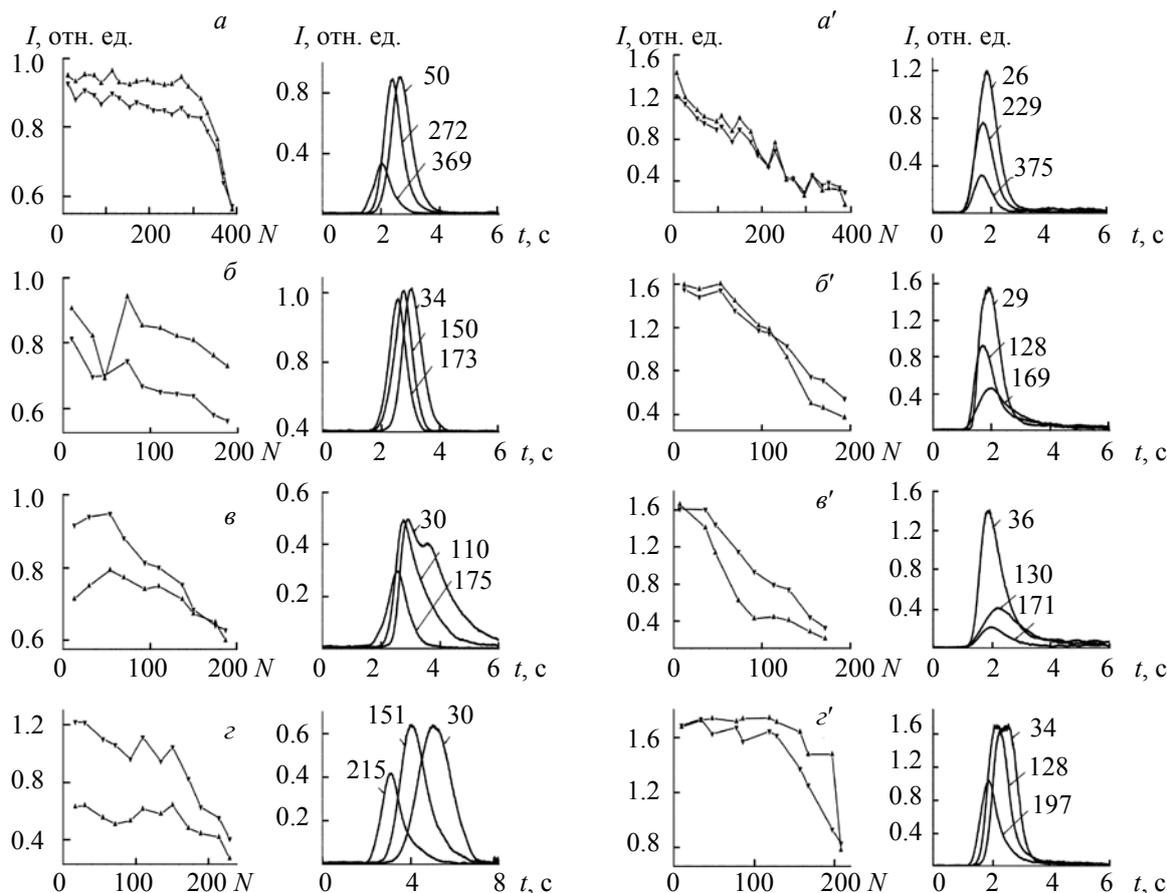


Рис. 3. Зависимости интенсивности сигналов Ag ( $a — z$ ) и Cu ( $a' — z'$ ) от количества циклов ( $N$ ) ( $\blacktriangle$  — максимальное значение пика,  $\blacktriangledown$  — интегральная площадь) и от времени ( $t$ ) (числа — порядковые номера циклов) для немодифицированной печи ( $a, a'$ ) и печей, модифицированных W ( $b, b'$ ), Zr ( $e, e'$ ) и Pd ( $z, z'$ )

Параметры аналитических сигналов серебра мало изменяются на протяжении трех четвертей всех измерений до окончательного выхода немодифицированной печи из строя (рис. 3, *a*). Происходит лишь характерное для легкоатомизируемых элементов смещение начала атомизации Ag от измерения к измерению, вызванное повышением температуры, вследствие уменьшения массы печи [8]. Модифицированная вольфрамом печь досрочно вышла из строя по причине поломки в месте аномального расширения ДЮ, не израсходовав потенциальный ресурс — внутреннее ПГП сохранилось. Это объясняет небольшое различие сигналов в начале и в конце серии измерений. Интегральные площади пиков в случаях немодифицированной и модифицированной  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  печей сравнимы между собой.

Серебро с цирконием в отличие от вольфрама образует металлические соединения [20]. Для интерметаллидов могут наблюдаться сигналы с более чем одним пиком [21]. Подобная ситуация имеет место в начале эксплуатации печи и в нашем случае. Это в совокупности со способностью циркония при высоких температурах проникать и в составе тугоплавких соединений оставаться в толще графитовой стенки печи [22] приводит к затягиванию правого склона абсорбционного сигнала, т. е. задержавшиеся в порах атомы Ag могут формировать самостоятельный второй пик или смещать максимум сигнала в сторону более высоких температур относительно аналогичных сигналов для немодифицированной оксинитратом циркония поверхности, если пики перекрываются, причем начало атомизации и максимальная интенсивность первого пика Ag по времени совпадают с таковыми для вольфрамового модификатора. Наименьшую интенсивность сигналов можно объяснить распределением интегральной площади между двумя пиками, с одной стороны, и ускоренным объемным износом печи, стимулируемым циркониевыми составляющими модификатора, — с другой.

Добавление к пробе палладиевого модификатора предсказуемо приводит к наиболее заметному смещению сигналов серебра в сторону высоких температур. Причиной задержки начала атомизации может быть образование кластеров, состоящих из атомов серебра и палладия [23]. Однако повышение температуры нагревания печи в процессе износа [8], вероятно, способствует ускоренному разрушению кластеров и со временем приводит к постепенному уменьшению смещения, которое все равно больше, чем в присутствии других модификаторов.

Интегральная абсорбция меди при деградации печей в присутствии и в отсутствие различных модификаторов уменьшается гораздо существеннее, чем в случае, когда анализом является серебро. Начало атомизации Cu остается неизменным. Исключение составляет палладиевый модификатор, добавление которого к пробе приводит к некоторому смещению начала атомизации Cu в сторону более высоких температур, так же как в случае с Ag, но менее выраженному (рис. 3, *b*). Как и в случае с серебром, атомы меди находятся среди преобладающего количества палладия, а во взаимодействие с активными центрами сначала вступает Pd, после разрушения кластеров одновременно с палладием атомизируется и медь, уже при повышенной температуре. Различие в смещении начал атомизации Cu и Ag можно объяснить меньшей разницей температур плавления меди и палладия, чем серебра и палладия.

**Заключение.** Для аналитических сигналов существует общая тенденция — по мере деградации печи уменьшаются их интегральная площадь и максимальное значение, а время начала атомизации смещается в сторону начала координат. Некоторые особенности позволяют выделить характерные черты выбранных аналитов или модификаторов. Например, от измерения к измерению максимальные значения сигналов серебра явно дрейфуют в сторону начала координат, а у меди то же смещение незначительно; сигналы до модификации и после модификации вольфрамом различаются меньше всего; после модификации цирконием получаются относительно низкие сигналы, часто имеющие более одного пика; после модификации палладием — наиболее позднее начало атомизации.

На процесс деградации печи атомизатора влияет множество различных факторов, среди которых дозируемый объем пробы и наличие веществ, способных реагировать с материалом стенки печи. Внесение модификатора увеличивает значимость обоих факторов, это может способствовать ускоренному разрушению пирографитового покрытия, приводить к изменению параметров аналитических сигналов и более раннему выходу печи из строя.

Современные измерительные методики изначально предполагают использование модификаторов вне зависимости от необходимости их применения в каждом конкретном случае. Однако кроме выполнения своих прямых функций модификаторы, по-видимому, ускоряют изнашивание графитовых печей, а не продлевают их срок эксплуатации. Это относится к представителю металлов платиновой группы (Pd) и в большей степени к перманентным модификаторам (на основе W, Zr).

- [1] **W. Frech.** *Fres. J. Anal. Chem.*, **355** (1996) 475—486
- [2] **U. Rohr, H. M. Ortner, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz.** *Spectrochim. Acta, B*, **54** (1999) 699—718
- [3] **M. A. Castro, A. J. Aller, K. Faulds, D. Littlejohn.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **24** (2009) 1044—1050
- [4] **W. Slavin, S. A. Myers, D. C. Manning.** *Anal. Chim. Acta*, **117** (1980) 267—273
- [5] **H. G. C. Human, N. P. Ferreira, C. J. Rademeyer, P. K. Faure.** *Spectrochim. Acta, B*, **37** (1982) 593—602
- [6] **H. Falk, A. Glismann, L. Bergann, G. Minkwitz, M. Schubert, G. Skole.** *Spectrochim. Acta, B*, **40** (1985) 533—542
- [7] **H. M. Ortner, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz.** *Spectrochim. Acta, B*, **57** (2002) 243—260
- [8] **A. N. Kulik, A. N. Bugai, Yu. V. Rogul'skii, M. I. Zakharets, L. F. Sukhodub.** *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **80** (2007) 159—165
- [9] **E. C. Lima, J. L. Brasil, A. H. D. P. Santos.** *Anal. Chim. Acta*, **484** (2003) 233—242
- [10] **R. W. Fonseca, J. McNelly, J. A. Holcombe.** *Spectrochim. Acta, B*, **48** (1993) 79—89
- [11] **Ю. В. Рогульский, В. Ю. Ильяшенко, А. Н. Кулик.** *Журн. прикл. спектр.*, **80** (2013) 925—929
- [12] **Yu. V. Rogulsky, V. Yu. Illiashenko, A. N. Kulik.** *J. Appl. Spectr.*, **80** (2013) 917—921
- [13] **D. W. McKee.** In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Eds. P. L. Walker, Jr., P. A. Thrower, Marcel Dekker inc., New York (1981) 1—118
- [14] **A. B. Volynsky, E. M. Sedykh, B. Y. Spivakov, I. Havezov.** *Anal. Chim. Acta*, **174** (1985) 173—182
- [15] **G. Muller-Vogt, L. Hahn, H. Muller, W. Wendl, D. Jacquiers-Roux.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995) 777—783
- [16] **G. Muller-Vogt, F. Weigend, W. Wendl.** *Spectrochim. Acta, B*, **51** (1996) 1133—1137
- [17] **A. B. Volynsky.** *Spectrochim. Acta, B*, **51** (1996) 1573—1589
- [18] **H. M. Ortner, E. Bulska, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz.** *Spectrochim. Acta, B*, **57** (2002) 1835—1853
- [19] **A. B. Volynsky, R. Wennrich.** *Spectrochim. Acta B*, **57** (2002) 1301—1316
- [20] **C. Abad, S. Florek, H. Becker-Ross, M.-D. Huang, A. G. Buzanich, M. Radtke, A. Lippitz, V.-D. Hodoroaba, T. Schmid, H.-J. Heinrich.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **33** (2018) 2034—2042
- [21] **Диаграммы состояния двойных металлических систем**, под ред. Н. П. Лякишева, Москва, Машиностроение, **1** (1996) 72, 110—112
- [22] **D. Rodriguez, M. A. Sanchez, D. Rojas.** *Avan. Quim.*, **3** (2008) 79—85
- [23] **V. I. Slaveykova, L. Lampugnani, D. L. Tsalev, L. Sabbatini, E. DeGiglio.** *Spectrochim. Acta, B*, **54** (1999) 455—467
- [24] **А. Н. Кулик, А. Н. Бугай, В. Ю. Ильяшенко.** *Журн. прикл. спектр.*, **81** (2014) 152—158
- [25] **A. N. Kulik, A. N. Buhay, V. Yu. Illiashenko.** *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 151—157