

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS AO NÍVEL DE
TRAÇOS EM GRAFITA NUCLEAR**

ANTONIO ROBERTO LORDELLO e RONALD POLTRONIERI TOGNINI

PUBLICAÇÃO IEA N.º 396
Junho — 1975

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRACIL

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS
AO NÍVEL DE TRAÇOS EM GRAFITA NUCLEAR.**

Antonio Roberto Lordello e Ronald Poltronieri Tognini

**Coordenadoria de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 396
Junho - 1975**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng.^o Roberto N. Jafet - Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar - Vice-Presidente
Prof. Dr. Jose Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng.^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM GRAFITA NUCLEAR.

Antonio Roberto Lordello e Ronald Poltronieri Tognini

SUMÁRIO

Descreve-se um método espectrográfico para a determinação direta de 16 elementos (B, Cd, Si, Hg, Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Al, Mo, Ti, Sr, Na, Zn e As) em grafita de pureza nuclear. O método utilizado consiste na queima da amostra, contendo 10% de fluoreto de cobre, em um arco de corrente contínua de 10 amperes. O fluoreto de cobre tem por finalidade aumentar a volatilização das impurezas e diminuir as diferenças de comportamento entre as amostras e os padrões sintéticos.

Os coeficientes de variação situam-se entre 8 e 20%. Para os elementos Sr, Fe, Cd, Al e Si, todavia, os desvios relativos situam-se aproximadamente, entre 20 e 40%. Os limites de detecção alcançados são satisfatórios e comparáveis ou mesmo melhores que os obtidos por outros autores.

I. Introdução

A grafita é um material moderador de nêutrons e encontra grande aplicação no campo da energia nuclear. Assumem, pois, grande importância os métodos para o controle analítico das impurezas presentes na grafita, particularmente as que apresentam secções de choque altas para absorção de nêutrons. Os métodos espectroquímicos são largamente empregados, pois permitem a determinação conjunta de uma série de elementos químicos ao nível de traços, com boa precisão e em um tempo relativamente curto.

Alguns métodos exploram a preconcentração das impurezas com a finalidade de conseguir limites de detecção mais baixos. O princípio destes métodos se baseia na calcinação de uma certa quantidade de grafita e na análise espectrográfica do resíduo resultante; adiciona-se, em geral, um coletor para prevenir a perda de impurezas durante a calcinação da grafita; os mais empregados são o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^{1, 11} ou CaO ⁶, o La_2O_3 ¹⁶ e o BeO ⁴. Adell¹, utilizando 2,50 g de amostra e 0,25 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, determina até 0,04 μg B/g de grafita. Ko¹⁵ estudou diversos coletores, como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , ZnO , Ga_2O_3 , GeO e CuCO_3 , tendo verificado que o carbonato de cobre produz uma sensibilidade espectral maior. Goleb¹⁰ calcina a amostra e dissolve o resíduo com ácido clorídrico; a excitação é feita pela técnica da "centelha em cobre", o que permite determinar, semiquantitativamente, meia centena de elementos.

Os métodos diretos são os mais variados. Feldman e Ellenburg⁷ utilizam uma centelha de alta tensão e determinam boro em grafita até 0,25 μg /g, empregando um eletrodo (superior), com fundo perfurado, cheio de amostra na forma de pó. Hutter¹³ utiliza a grafita, em forma de vareta, como autoeletrodo e determina boro até 0,05 μg /g, com um arco de corrente contínua de 25 amperes. Heid e Skalska¹² analisam até 0,5 μg B/g grafita, excitando a amostra, na forma de pó, por meio de um arco de corrente alternada em eletrodos de cobre. Diversos autores misturam a grafita com uma resina de fenol-formaldeído (baquelita) e transformam-na em pastilhas que são queimadas em arco de corrente contínua^{8,9,16}. Outra técnica muito difundida é a de misturar a grafita com uma substância tampão que facilita a volatilização das

impurezas. Feldman e Ellenburg⁷ determinam boro até 0,5µg/g usando irídio finamente dividido para aumentar a volatilização daquele elemento. Adell, Ruiz e González² fazem a determinação de Ca, Fe, Ti e V misturando grafita e fluoreto de cobre na proporção de 3 : 1. Diversos autores empregam a técnica da destilação fracionada com carreadores, a saber: o fluoreto de sódio^{10,14,17}, o óxido de gálio³ e o fluoreto de cobre^{2,15,19}.

A determinação espectrográfica direta de boro, ao nível de traços, em carvão ou grafita, merece certo cuidado devido ao comportamento do sistema boro-carbono em temperaturas elevadas. O boro, o ácido bórico, os boratos e mesmo o nitreto de boro reagem com o carbono em temperaturas da ordem de 2500-2600°C para formar o carbeto de boro, B_4C^7 . Este composto é muito estável e pouco reativo. Segundo Feldman e Ellenburg⁷, todo o boro elementar ou combinado que não se volatilizou antes da amostra atingir as temperaturas mencionadas reagirá com qualquer carbono presente para formar carbeto de boro. Portanto, qualquer tentativa de estabelecimento de um método espectroográfico para a determinação de boro em grafita deve levar em consideração a formação do tetracarbeto de boro e sua baixa volatilidade.

II. Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo a determinação espectrográfica conjunta de 16 elementos químicos, ao nível de traços, em grafita de pureza nuclear. As impurezas consideradas foram: B, Cd, Si, Hg, Al, Fe, Mg, Mn, Cr, As, Ni, Mo, Ti, Na, Zn e Sr.

A maior parte dos métodos espectroquímicos apresentados na literatura, para o controle de impurezas em grafita, se concentra principalmente na determinação de boro. Outros se preocupam com a determinação de diversas impurezas mas, em geral, o boro é analisado à parte. Neste trabalho os elementos estudados foram divididos em dois grupos. Em um deles apenas o boro é analisado, sob condições individuais de excitação, a fim de se conseguir um limite de detecção mais baixo. No outro grupo são determinados os outros quinze elementos.

III. Estudos Preliminares: A Busca de um Carregador Conveniente

Fizeram-se diversos ensaios com o intuito de comprovar o efeito de alguns carreadores e tampões espectrográficos na volatilização das impurezas aqui consideradas. Estudou-se a ação do Ga_2O_3 , LiF e CuF_2 nas concentrações de 2, 10 e 10%, respectivamente. Para tal, foram obtidas as placas móveis correspondentes (item III.2.). O uso de 2% Ga_2O_3 grafita mostrou ser eficiente, permitindo alcançar elevadas sensibilidades mas, em testes posteriores, verificou-se uma acentuada falta de reprodutibilidade. O uso de 10% LiF/grafita, por sua vez, embora estabilizando a descarga de uma maneira desejável, conduz a uma volatilização extremamente lenta das impurezas; este fato implicaria em um tempo de exposição demasiado longo, com conseqüente aumento do fundo espectral. Com 10% CuF_2 /grafita, a maior parte das impurezas teve sua volatilização quase completa em um tempo relativamente curto (20-30 segundos); em conseqüência, o espectro de fundo é menor e a sensibilidade não fica comprometida ou dependente de maior exposição e mesmo de uma corrente mais elevada; além disso, a queima no arco se processa de uma maneira estável e reprodutível.

III.1. Fluoreto de Cobre Escolhido como Tampão Espectrográfico.

Originalmente, o fluoreto de cobre foi empregado por Paterson e Grimes¹⁸ na

determinação espectrográfica de boro e silício em alguns tipos de aço. Posteriormente, Wenzel e Mullin¹⁹ usaram no para determinar boro até 0,2 µg/g em grafita. Ko¹⁵ fez a determinação direta de B, Al, Ca, Fe, Si, Ti e V em grafita, empregando uma mistura de duas partes de amostra para uma de fluoreto de cobre. Adell² determina boro em grafita usando CuF₂ na proporção de 1 : 100; para os elementos Ca, Fe, Ti e V usa uma relação (fluoreto de cobre/grafita) = 1/3.

O fluoreto de cobre, além de aumentar a velocidade de volatilização das impurezas, diminui as diferenças de comportamento entre as amostras a analisar e os padrões sintéticos. Este fato é de grande importância, principalmente no caso de boro; este elemento encontra-se nas amostras na forma de carbeto muito refratário, sendo que os padrões são sintetizados, em geral, a partir do ácido bórico ou do tetraborato de sódio. Entretanto, o CuF₂ se decompõe no arco elétrico liberando flúor que se combina com o boro e outras impurezas, para formar fluoretos voláteis.

III.2. Curvas de Volatilização

As curvas de volatilização têm por finalidade mostrar, comparativamente, o comportamento de volatilização de cada elemento na matriz considerada. Da interpretação das referidas curvas pode-se estudar o efeito dos diversos tampões ou carreadores sobre a volatilização dos elementos impurezas, ou seja, verificar se a volatilização é rápida ou lenta, se o valor integrado da intensidade, para um determinado intervalo de tempo, é alto ou baixo etc. Como resultado final, estabelece-se o carreador mais adequado e que melhor se adapta às exigências do método; além disso, os tempos de pré-exposição e de exposição podem ser fixados de uma maneira lógica e racional.

Algumas das curvas de volatilização, correspondentes ao estudo de placa móvel e obtidas com 10% de CuF₂/grafita, estão representadas nas figuras 1 e 2. Fixou-se o tempo total de queima em 90 segundos; os espectros foram registrados em intervalos iguais e consecutivos de 5 segundos cada. Observa-se que os elementos boro e silício são os que mais rapidamente se volatilizam. O titânio, por outro lado, acusa uma volatilização até 50 segundos de queima; todavia, após 25 segundos ela já se torna muito pequena. Para os elementos Mn, Fe, Ni, Cd, Al, Mo e Cr, a volatilização é quase completa aos 30 primeiros segundos de queima. As curvas de volatilização dos elementos Hg, Mg, As, Na e Sr não foram incluídas pois apresentam um comportamento semelhante. Pelas figuras 1 e 2 pode-se deduzir um tempo de exposição da ordem de 30 segundos.

IV Método Utilizado

Empregou-se uma técnica direta, pela qual a amostra de grafita, em forma de pó, é misturada com CuF₂ na proporção de 9 : 1 (massa/massa) e queimada em um arco de corrente contínua de 10 amperes, durante 35 segundos.

Os eletrodos utilizados são de procedência da Union Carbide Corporation, grau AGKSP 9066. Esse tipo de eletrodo, embora empregado especificamente na técnica de destilação fracionada com carreadores⁵, foi utilizado no presente trabalho por duas razões principais: as dimensões de sua cratera permitem acomodar uma massa relativamente grande de amostra e, também, porque a técnica utilizada se assemelha muito à da destilação fracionada com carreadores, tendo sido, inclusive, mencionada como tal em diversos trabalhos dessa natureza.

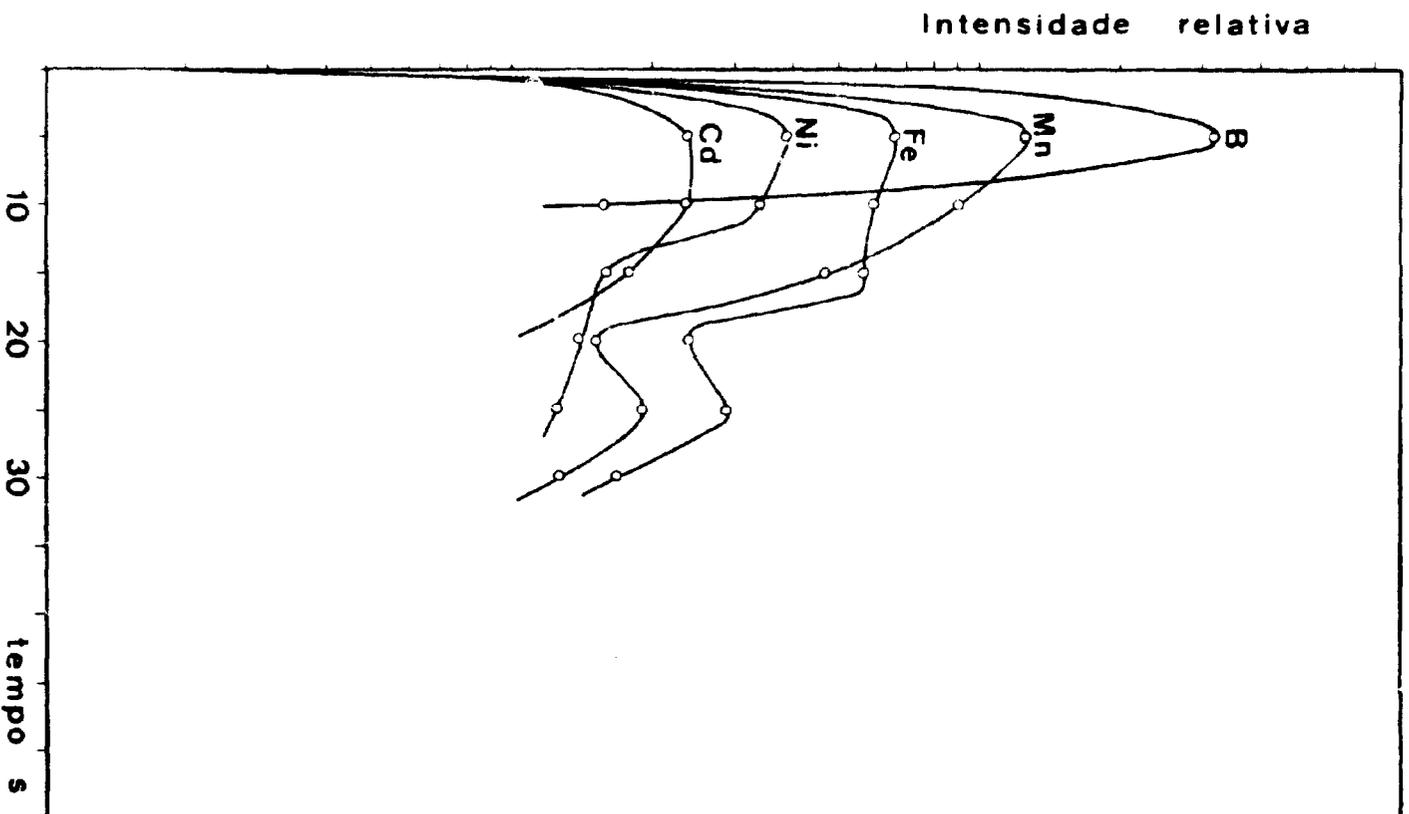


Figura 1

Curvas de volatilização de impurezas em grafita, 10% CuF₂. Linhas utilizadas:
B 2497,73 Å, Mn 2801,06 Å, Fe 2599,40 Å, Ni 3050,80 Å e Cd 2288,02 Å.

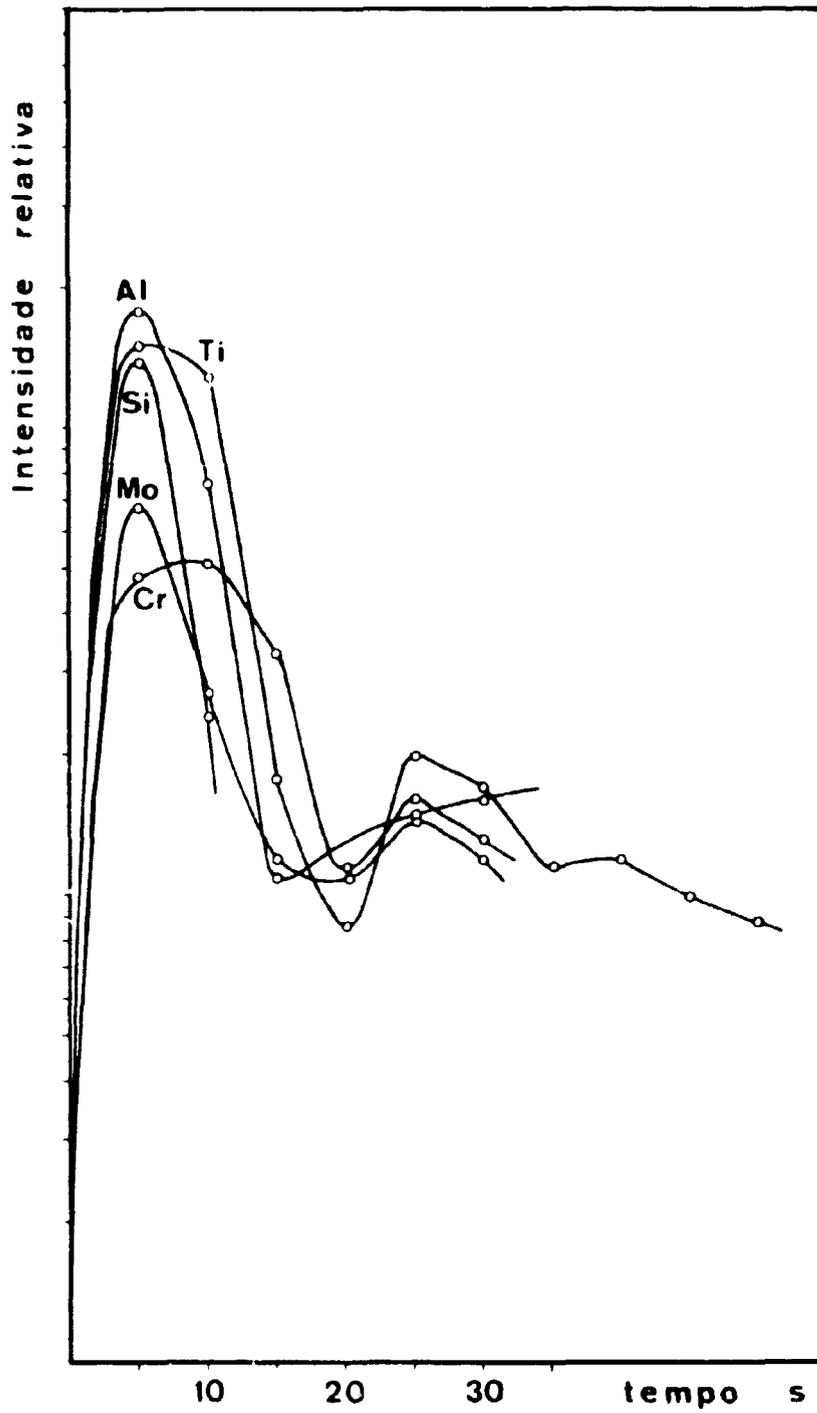


Figura 2

Curvas de volatilização de impurezas em grafita, 10% CuF_2 . Linhas utilizadas: Al 3082,16 Å, Ti 3234,52 Å, Si 2506,90 Å, Mo 3132,60 Å e Cr 2843,25 Å.

V. Preparação dos Padrões e Amostras

Os padrões foram sintetizados pela técnica de homogeneização sólido-sólido, com pó de grafita de grande pureza, grau SP 2, da Union Carbide Corporation.

O padrão concentrado contém 1%/grafita de cada elemento impureza. Por diluições sucessivas com grafita, prepararam-se padrões de 1000, 500, 250, 100, 50, 20, 5, 2, 0,5 e 0,1 $\mu\text{g/g}$.

Cada um dos padrões foi misturado, em seguida, com CuF_2 na proporção de 9 : 1 (10%). Preparou-se o fluoreto de cobre a partir de sulfato cúprico e fluoreto de amônio, segundo as recomendações feitas por Paterson e Grimes¹⁸.

A preparação das amostras se resume na mistura com o fluoreto de cobre, na proporção 9 : 1 (CuF_2 / amostra de grafita).

VI. Equipamentos e Condições Experimentais

Condições gerais para o Grupo I (Cd, Si, Hg, Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Al, Mo, Ti, Sr, Na, Zn e As):

Espectrógrafo: montagem tipo Ebert de 3,4 m série 70-3000, da Jarrell-Ash Co.

Rede de difração: 15.000 linhas/polegada, com dispersão linear recíproca de 5 \AA /mm na primeira ordem do espectro.

Posição da rede: 10:00, abrangendo comprimentos de onda de 2300 a 3500 \AA aproximadamente, na 2ª ordem do espectro.

Máscara sobre a rede: 3 cm de abertura, em toda sua extensão.

Fenda: 10 μ .

Filtro: 42,1% de transmitância.

Pré-exposição: 0 segundos.

Exposição: 35 segundos

Eletrodos: anodo AGKSP-9066, Union Carbide Corporation

· contraeletrodo AGKSP-L 4036, idem

· pedestal AGKSP-9068, idem.

Corrente: 10 ampères, arco de corrente contínua estabilizada para 230 volts.

Carga no eletrodo: 60 mg, levemente comprimidos.

Distância entre os eletrodos: 4 mm.

Emulsão fotográfica: 2 placas "Kodak Spectrum Analysis nº 1" (SA-1).

Processamento fotográfico: revelador D-19, três minutos a 18°C.

Condições gerais para o Grupo II (B):

Para a determinação do boro foram usadas as mesmas condições escolhidas para o Grupo I, apenas mudando a fenda do espectrógrafo para 25 micra.

VII. Curvas Analíticas

As curvas analíticas ou de trabalho foram obtidas pela queima em quadruplicata de cada um dos padrões, segundo as condições experimentais mencionadas no ítem VI. Como padrão interno foi identificada e medida a linha de cobre 3073,7 Å. Todas as curvas foram construídas inicialmente com e sem padrão interno.

Os comprimentos de onda das linhas analíticas utilizadas, o uso ou não do padrão interno e de filtro e as escalas de concentração acham-se representados na tabela I. As curvas analíticas podem ser vistas nas figuras 3, 4, 5, 6 e 7.

Os coeficientes de variação estão indicados na tabela II e situam-se entre 8 e 20%. Os elementos Sr, Fe, Cd, Al e Si, todavia, apresentam desvios relativos entre 20 e 40%, aproximadamente.

TABELA I

Linhas analíticas X escala útil de concentração

Elemento	Comprimento de onda (Å)	Padrão Interno (Cu 3073,7 Å)	Filtro Óptico (% de transmitância)	Escala Útil de concentração (µg/g grafita)
Fe	2598,36	Não	42,1	2 - 500
Ti	3287,66	Não	42,1	50 - 1000
	3234,52	Não	100	2 - 50
Ni	3050,80	Sim	100	2 - 100
As	2860,44	Sim	100	50 - 1000
Hg	2536,52	Sim	42,1	20 - 250
Al	3082,16	Não	42,1	2 - 100
	2567,99	Não	42,1	50 - 500
Mo	3132,60	Sim	100	2 - 50
	3132,60	Sim	42,1	5 - 250
Cr	2843,25	Não	100	2 - 100
Sr	3464,46	Não	100	50 - 1000
Zn	3345,02	Sim	100	50 - 1000
Si	2506,90	Não	42,1	2 - 250
Mg	2776,69	Não	100	7 - 250
Na	3302,99	Não	100	50 - 500
Mn	2801,06	Sim	42,1	2 - 100
Cd	2288,02	Sim	42,1	0,5 - 50
B	2497,73	Não	100	0,1 - 5

TABELA II
Coefficientes de Variação (%)

Elemento	Coefficiente de variação (%)	Elemento	Coefficiente de variação (%)
Fe	41,6	Sr	35,6
Ti	14,6	Zn	13,3
Ni	16,5	Si	23,1
As	8,3	Mg	17,0
Hg	19,8	Na	13,1
Al	26,1	Mn	12,1
Mo	16,7	Cd	37,9
Cr	15,3	B	13,1

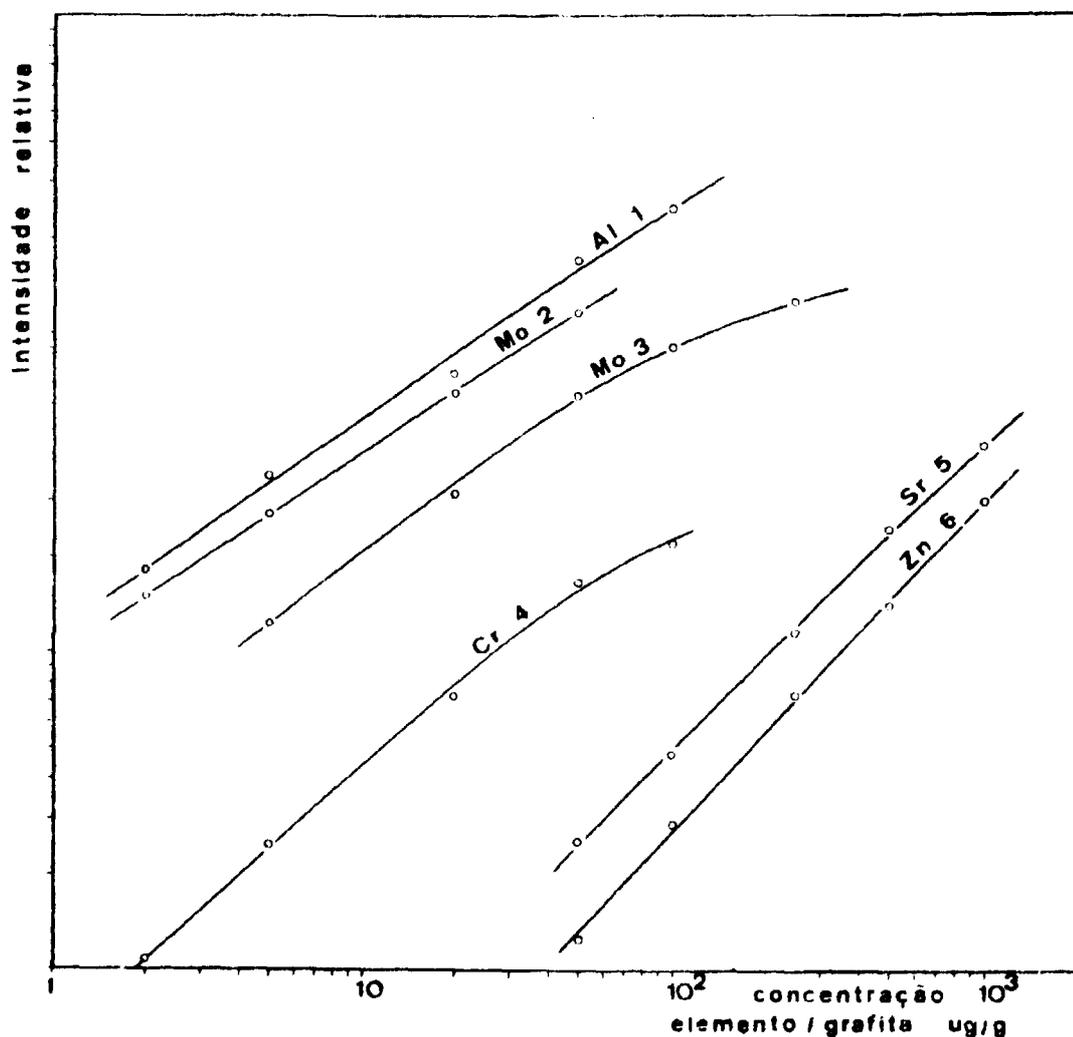


Figura 3

Curvas analíticas (1) Al 3082,16 Å com filtro óptico; (2) Mo 3132,60 Å / Cu 3073,7 Å sem filtro; (3) Mo 3132,60 Å / Cu 3073,7 Å com filtro; (4) Cr 2843,2 Å sem filtro; (5) Sr 3464,46 Å sem filtro; (6) Zn 3346,0 Å / Cu 3073,7 Å sem filtro.

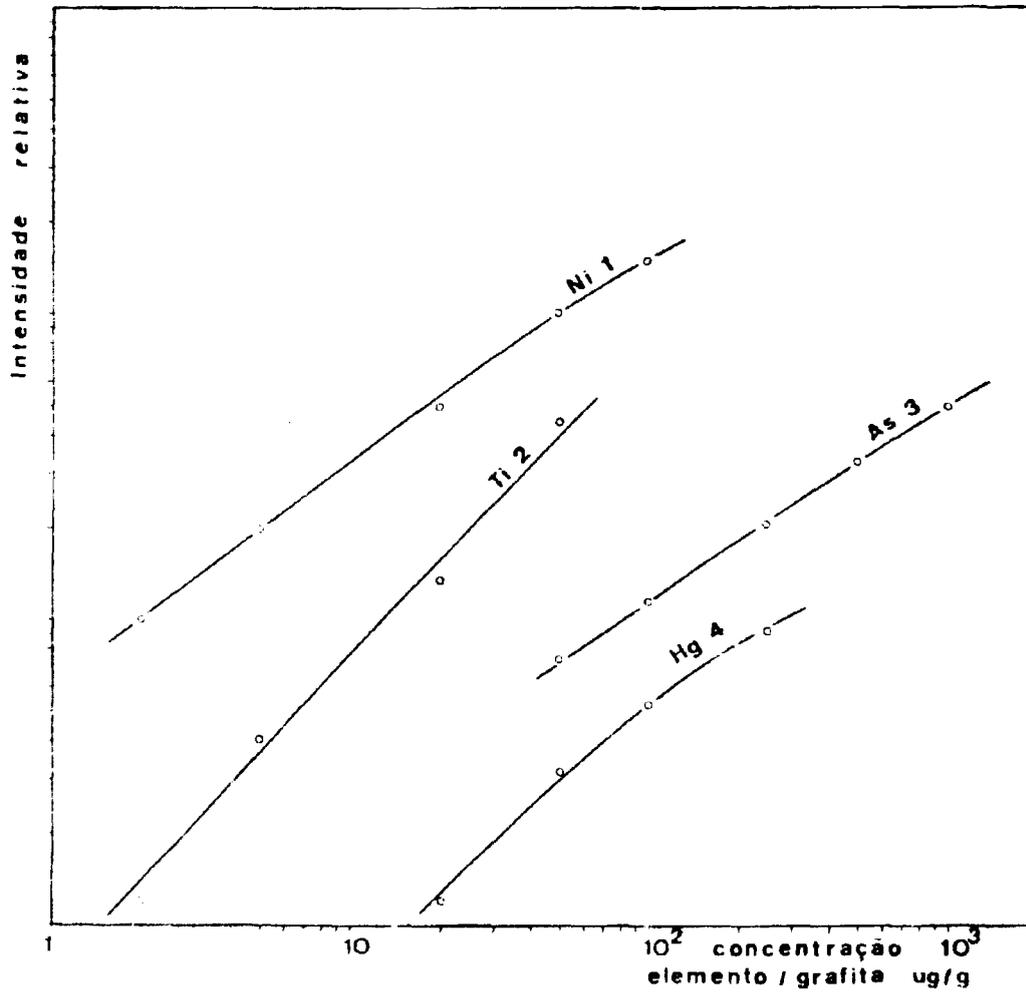


Figura 4

Curvas analíticas. (1) Ni 3050,82 Å/Cu 3073,7 Å sem filtro óptico; (2) Ti 3234,52 Å sem filtro; (3) As 2860,44 Å/Cu 3073,7 Å sem filtro; (4) Hg 2536,52 Å/Cu 3073,7 Å com filtro.

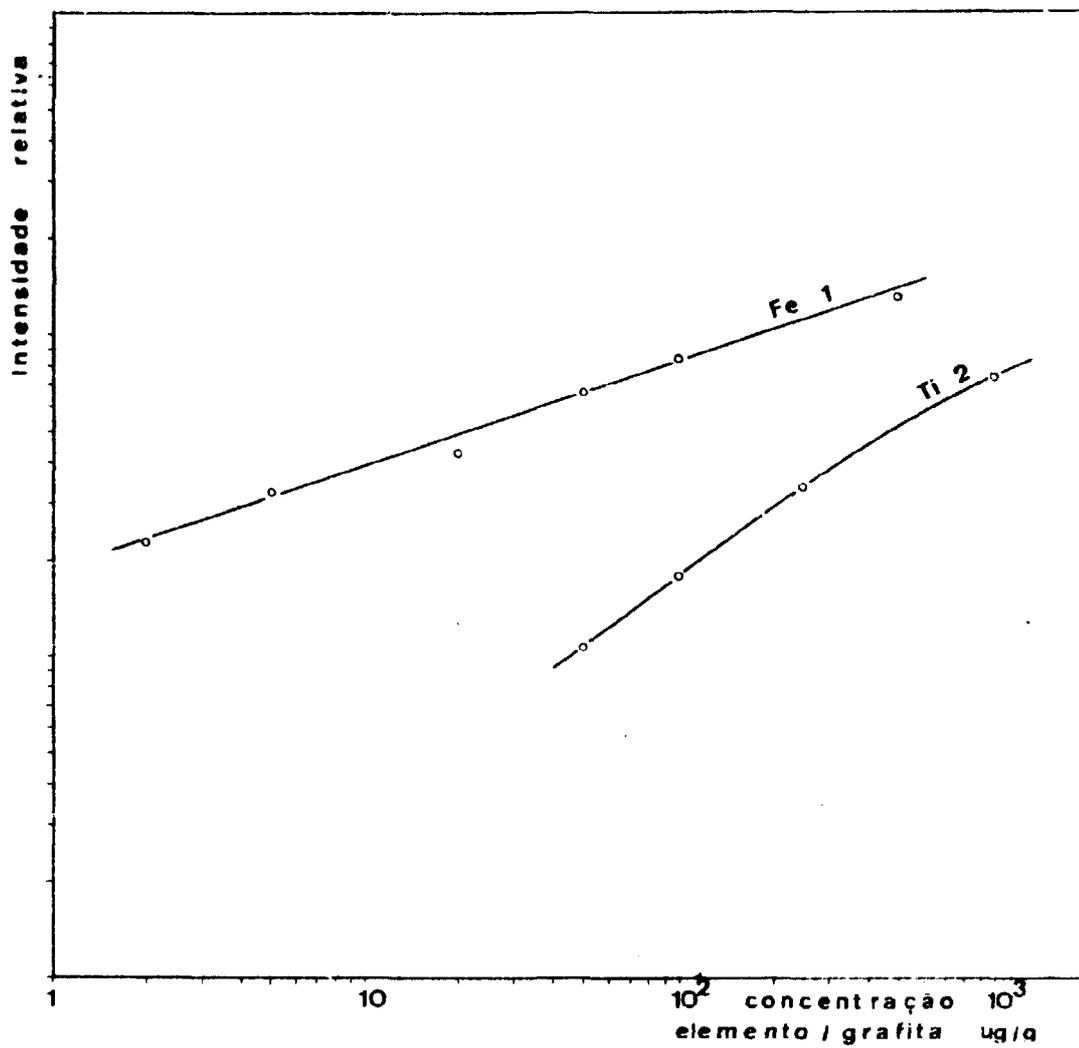


Figura 5

Curvas analíticas.

(1) Fe 2598,36 Å com filtro óptico; (2) Ti 3287,66 Å com filtro.

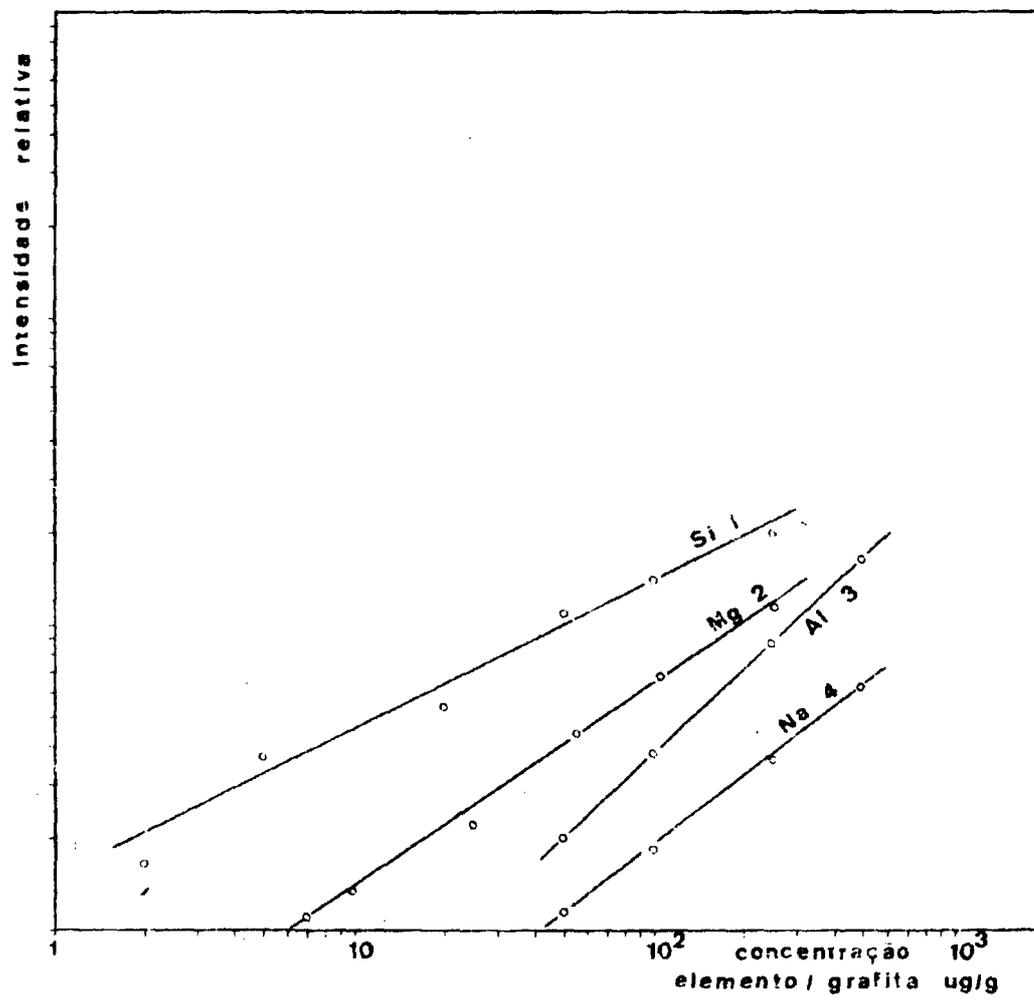


Figura 6

Curvas analíticas. (1) Si 2506,90 Å com filtro óptico; (2) Mg 2776,69 Å sem filtro;
(3) Al 2567,89 Å com filtro; (4) Na 3302,99 Å sem filtro.

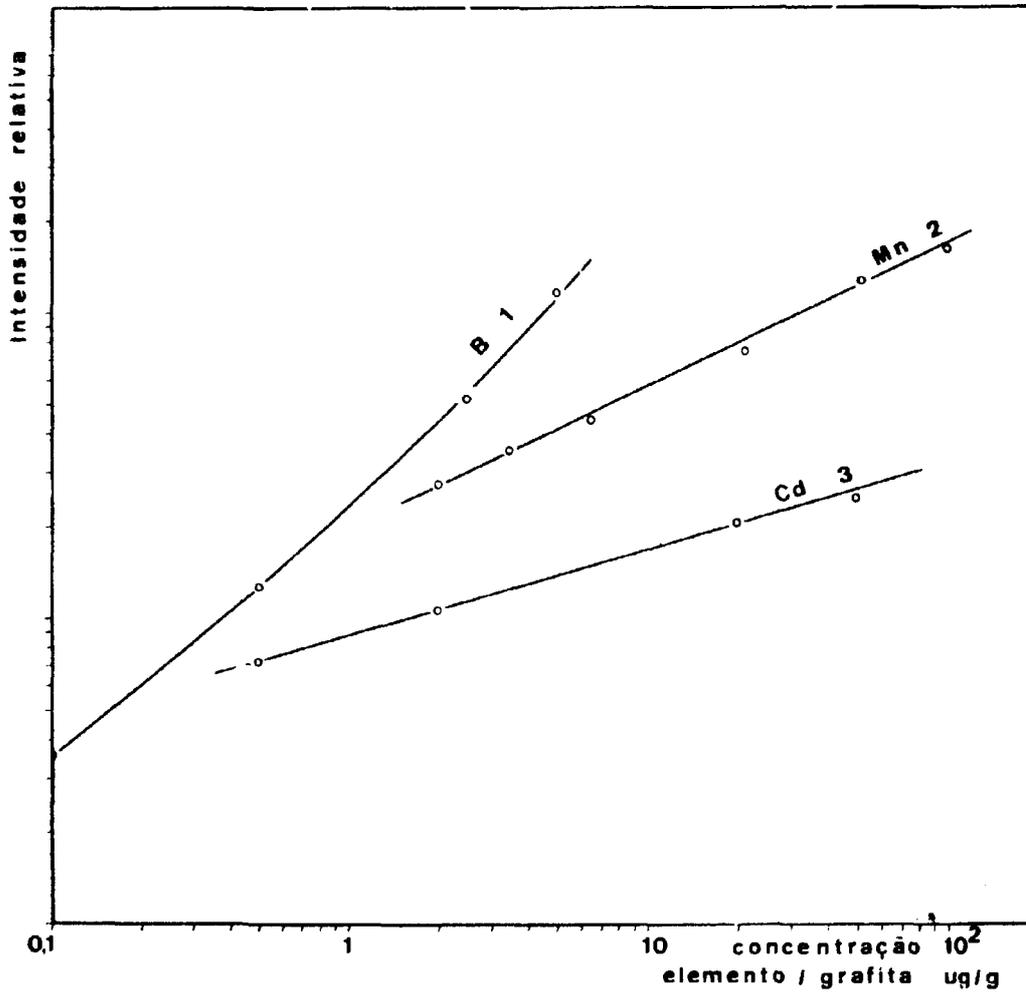


Figura 7

Curvas analíticas. (1) B 2487,73 Å sem filtro óptico; (2) Mn 2801,06 Å/Cu 3073,7 Å com filtro; (3) Cd 2288,0 Å/Cu 3073,7 Å com filtro.

VIII. Conclusão e Discussão

O método aqui descrito é suficientemente sensível para determinar diretamente, ao nível de traços (tabela I), os 16 elementos mencionados, em grafita de grande pureza. Os elementos Si, Fe, Mg, Mn e Al tiveram os limites inferiores da escala útil de concentração prejudicados pela presença de concentrações residuais no fluoreto de cobre e na grafita utilizada nas diluições, caso contrário poderiam ter sido determinados seguramente até 0,5 e mesmo 0,1 $\mu\text{g/g}$. De qualquer forma, a maior parte dos elementos considerados apresenta um limite de detecção igual ou inferior aos mencionados em diversos trabalhos dessa natureza^{2,3,5}.

A fim de melhorar o limite de detecção de boro, este elemento foi determinado isoladamente. Todavia, a única modificação imposta nas condições experimentais foi a mudança da fenda do espectrógrafo de 10 para 25 μ de abertura. Analisando-se a curva de volatilização do boro percebe-se claramente que este elemento apresenta uma volatilização muito rápida, sendo quase completa aos 10 primeiros segundos de queima. Preferiu-se, todavia, manter os 35 segundos de exposição e assegurar a detecção de pequenas quantidades de boro que possam ainda se volatilizar após os 10 primeiros segundos de queima. Embora o boro tenha sido estudado separadamente, a série e padrões utilizada é a mesma para os dois grupos.

SUMMARY

This paper describes a spectrochemical method for the direct determination of B, Cd, Si, Hg, Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Al, Mo, Ti, Sr, Na, Zn and As in nuclear grade graphite. A 9:1 ratio of graphite to copper difluoride is used in the preparation of samples and standards. The excitation is carried out in a d-c at 10 amperes. The copper fluoride used as spectrographic buffer serves to increase the volatilization rate of the impurities and to diminish the differences in the nature of the analytical and calibration samples.

The relative standard deviations for the determination of the 16 trace elements, except Sr, Fe, Cd, Al and Si, are in the range of 8-20% in their appropriate calibration levels. For the latter five elements they are approximately 20-40%. The sensitivities compare favourably with or even better than other spectrographic methods reported in the literature.

RÉSUMÉ

On met en évidence dans ce travail une méthode spectrographique pour la détermination directe de 16 éléments (B, Cd, Si, Hg, Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Al, Mo, Ti, Sr, Na, Zn et As) dans la graphite à pureté nucléaire. La méthode utilisée consiste à brûler l'échantillon, qui contient 10% de fluorure de cuivre dans un arc de courant continu de 10 ampères. Le fluorure de cuivre a comme but d'augmenter la volatilisation des impuretés et réduire les différences de conductivité parmi les échantillons et les étalons synthétiques.

Les coefficients de variation sont situés entre 8 et 20%. Les éléments Sr, Fe, Al, Cd et Si, toutefois, présentent des coefficients de variation entre 20 et 40%. Les sensibilités obtenues sont satisfaisantes et comparables ou même supérieures par rapport à d'autres méthodes spectrochimiques décrites dans la bibliographie.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ADELL, M. R. *Determinación espectrográfica de boro em grafito mediante concentración previa*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, División de Química, s.d. (Publ. interna ES 0116/I 2)
- 2 _____ et alii. Análisis espectroquímico de lectura directa de grafito nuclear. *An. R. Soc. esp. Fis. Quím., Ser. B-Quím.*, **59** B(5):335, 1963

3. BRODY, J. K. et alii. 4.1.4 Spectrographic analysis of impurities in graphite. In: ARGONNE NATIONAL LABORATORY, Lemont, Ill. *Chemistry Division, Section C-11 summary report for July through December 1957*, Lemont, Ill., Oct 1958. (ANL-4185).
4. DEMIDOV, A. A. & GORBUNOVA, L. B. A spectrographic method for determining impurities in high-purity carbons and graphites. *Ind. Lab.*, Pittsburg (English translation), 25:998-9, 1959 apud: *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 15:8706, 1961.
5. DEPPE, A. L. & LORDELLO, A. R. *Análise espectrográfica semiquantitativa de impurezas correntes em compostos de urânio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1971. (IEA 246).
6. D'SILVA, A. P. et alii. *Spectrochemical determination of boron in graphite* Trombay, India, Atomic Energy Establishment, 1964. (AET/Spec/4) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 19:15337, 1965.
7. FELDMAN, C. & ELLENBURG, J. Y. Spectrochemical determination of boron in carbon and graphite. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 27:1714-21, 1955.
8. GARTON, F. W. J. The spectrographic determination of boron in graphite. *Spectrochim. Acta*, London, 9:297-306, 1957.
9. GIANNI, F. & POLENZA, F. Spectrographic determination of boron in nuclear graphite. *Analytica chim. Acta*, New York, 25:90-2, 1961 apud: *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 15:27556, 1961.
10. GOLEB, J. A. et alii. The spectrochemical determination of trace impurities in graphite. *Appl. Spectrosc.*, New York, 16:9-12, 1962.
11. HELD, S. & S. *Emission spectroscopic determination of boron traces in graphite, coal, coke, and carbon black*. Warsaw, Polish Academy of Sciences, Institute of Nuclear Research, May 1958. (NP 6800) apud: *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 12:12253, 1958.
12. _____ & SKALSKA, S. The spectroscopic determination of trace amounts of boron in graphite, II. *Chemia analit.*, Warsaw, 2:327-30, 1957. (Trad. de *Referat Zh. Khim.*, Moskva (2), 1959) apud: *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 14:1512, 1960.
13. HUTTER, J. C. Dosage des impuretés dans quelques produits chimiques et métallurgiques destinés à l'énergie nucléaire. *Énergie nucl.*, Paris, 1:172-6, 1959.
14. KLEINMANN, I. & VOCKOVA, J. Spectrographic determination of impurities in nuclear graphite system. *Jaderná Energ.*, Praha, 15:384-8, 1969 apud: *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 24:4204, 1970.
15. KO, R. *Spectrographic determination of impurities in nuclear grade graphite*. Richland, Wash. Hanford Atomic Products Operation, July 1960. (HW-66219)
16. NAKAJIMA, T. et alii. Spectrographic determination of trace boron in graphite for nuclear reactors. *J. atom. Energy Soc. Japan*, Tokyo, 3:104-9, 1961 apud: *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 15:15573, 1961.
17. OSAWA, H. & UMEZU, M. Determination of trace of boron in highly purified graphite by emission spectrographic analysis. *Nippon Kagaku Zasshi* (English title: J. chem. Soc. Japan, Pure chem. Sec., Tokyo), 84:245-9, 1963 apud: *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 17:27286, 1963.
18. PATERSON, J. E. & GRIMES, W. F. Spectrographic determination of boron and silicon in low alloy steel by fluoride evaluation. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:1900-2, 1958.
19. WENZEL, A. W. & MULLIN, H. R. Spectrochemical determination of boron in high purity graphites. In: NEW BRUNSWICK LABORATORY, New Brunswick *Semi-annual progress report for the period July 1959 through December 1959*. New Brunswick, May 1960. p.18-27. (NBL 159).