

УДК 543.42

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРЯМОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ОКСИДНО-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2012 г. В. И. Отмахов, Е. В. Петрова, Н. В. Варламова, Ю. В. Аношкина

Томский государственный университет, химический факультет
634050 Томск, просп. Ленина, 36

Поступила в редакцию 02.03.2010 г., после доработки 17.01.2012 г.

Исследовано матричное влияние кремния в системах “оксид кремния—графитовый порошок” и “оксид кремния—носитель—графитовый порошок” на интенсивность аналитических линий примесей. Оптимизирован состав спектроскопического буфера и условия прямого спектрального анализа оксидно-силикатных материалов (кирпич, цемент, огнеупоры, шлаки, стекло, керамика и др.). Предложена атомно-эмиссионная методика, проведена ее предварительная метрологическая аттестация.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, оксидно-силикатные материалы.

Производство оксидно-силикатных материалов при непрерывном цикле их получения нуждается в экспрессных и высокоточных методах аналитического контроля, обеспеченных современными средствами измерений [1, 2]. Методы атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой требуют переведения пробы в раствор. Стадия вскрытия пробы длительна, требует специального оборудования, сопровождается потерями элементов и загрязнением раствора аналита. Контролировать широкий ряд регламентируемых и случайных примесей, минуя стадию химического разложения проб, позволяет метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с дуговым источником возбуждения и многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС).

Трудность прямого спектрального анализа оксидно-силикатных материалов обусловлена переменным содержанием матричного оксида (SiO_2), наличием в пробах оксидов элементов разной летучести, приводящим к явлениям фракционного испарения и неравномерного парообразования. Пробоподготовка таких образцов состоит в смешивании тонко измельченной пробы со спектроскопическим буфером, в качестве которого чаще всего используют графитовый порошок с добавками солей щелочных металлов [3, 4], реже — медный порошок [5]. При этом нет единого мнения относительно состава спектроскопического буфера, степени разбавления им проб, подбираемых эмпирически без учета характера влияния SiO_2 на условия испарения и возбуждения приме-

сей. Прямой АЭС анализ оксидно-силикатных материалов также бывает осложнен отсутствием подходящих стандартных образцов (СО).

Для проведения анализа с требуемыми метрологическими характеристиками необходим учет или уменьшение матричного эффекта путем выбора состава буфера, оптимальной степени разбавления им анализируемых проб, приведения в соответствие состава СО анализируемым пробам по содержанию SiO_2 . Целью данной работы является оптимизация условий прямого определения регламентируемых и случайных примесей в оксидно-силикатных материалах методом АЭС с МАЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили с использованием атомно-эмиссионного комплекса “Гранд”, включающего спектроаналитический генератор “Везувий-3”, полихроматор “Роуланд” и многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (НПО “Оптоэлектроника”).

Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами — 0.003 м; ширина щели — 3.0×10^{-5} м; диафрагма — 0.005 м; накоплений — 160; длительность накоплений — 125 мс; полная экспозиция — 20 с.

Ориентируясь на комплекты СО состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487–2003) [6], как основу спектроскопического буфера использовали графитовый порошок ОСЧ-6-4. В работе использовали графитовые электроды для спектрального анализа ОСЧ-7-4. Навески модельных смесей, СО или реальных

проб испаряли из канала анодного электрода формы “рюмка” (глубина, диаметр кратера и шейки – 0.004, 0.0045 и 0.002 м). Катодом служил электрод, заточенный на конус. Исследование проводили на модельных смесях, полученных введением на графитовый порошок рассчитанных количеств оксида матричного элемента SiO_2 (0.3–30 мас. %), оксидов регламентируемых и случайных примесей, которые могут содержаться в материалах оксидно-силикатного состава (1×10^{-3} – 1×10^{-1} мас. %), и химически активных или инертных веществ – носителей (0.3–15 мас. %). Последние, благодаря протеканию химических реакций, термохимических процессов и процессов массопереноса, способствуют стабилизации условий формирования аналитического сигнала контролируемых элементов [10, с. 36–40, 46–49].

Выбор степени разбавления проб оксидно-силикатных материалов графитовым порошком, вводимого носителя и его количества проводили на основании изучения условий поступления примесей в зону разряда, оценки эффективных параметров плазмы дуги и по величине относительной интенсивности ($I_{\text{отн}}$) примесей. При выборе степени разбавления $I_{\text{отн}}$ определяли как отношение интенсивностей спектральных линий элемента в пробах с добавкой SiO_2 (I_{SiO_2}) и без до-

бавки (I): $I_{\text{отн}} = \frac{I_{\text{SiO}_2}}{I}$. При выборе вводимого носителя и его количества $I_{\text{отн}}$ определяли как отношение интенсивностей спектральных линий элемента в пробах с добавкой носителя ($I_{\text{сн}}$) и без

добавки ($I_{\text{бн}}$): $I_{\text{отн}} = \frac{I_{\text{сн}}}{I_{\text{бн}}}$. Уровень интенсивности спектральных линий определяли в режиме вычитания фона с помощью программного пакета “Атом 3.2”.

Условия поступления примесей в зону разряда изучали с помощью кривых испарения $I(t)$, полученных регистрацией спектров каждые 3 с до полного выгорания пробы. Их аппроксимация, предложенная Я.Д. Райхбаумом [7], не учитывает начальный нестационарный период и справедлива при условии постоянства количества атомов, переносимых через отверстие канала. Однако потоки атомов, направленные в основание кратера электрода и его стенки, существенно влияют на характер испарения примесей и могут приводить к появлению вторичных максимумов. Количество интерпретацию кривых испарения проводили по методу В.Р. Огнёва [8, 9]. Для этого зависимости $I(t)$ перестраивали в координатах $\lg[-\lg(1 - \alpha)] - \lg t$, где α – отношение интенсивности спектральной линии в момент времени t_n к интенсивности за время полного испарения t . Линеаризованная методом двойного логарифмиро-

вания зависимость описывает процесс испарения по всем экспериментальным точкам кривой $I(t)$ с единой для него константой скорости $K = \lg k^{1/n}$, (2.1), где n (эффективный порядок реакции) – это угловой коэффициент прямой, а $\lg k$ – отрезок, отсекаемый ею на оси ординат.

По соотношению интенсивностей атомных линий цинка ($U_i = 9.39$ В) $I_1 - \text{ZnI } 307.6$ ($\varepsilon = 4.03$ эВ) и $I_2 - \text{ZnI } 328.2$ ($\varepsilon = 7.78$ эВ), рассчитывали эффективную температуру плазмы дуги по формуле

$$T = \frac{5040}{\lg \frac{(gA)_1}{(gA)_2} - \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \lg \frac{I_1}{I_2}},$$

которая при подстановке численных значений ε , λ , g и A приобретает удобный для практического использования вид:

$$T = \frac{18850}{\lg \frac{I_{307.6}}{I_{328.2}} + 3.258} \quad [10].$$

Концентрацию электронов в плазме определяли по соотношению интенсивностей ионной и атомной линий магния ($I_3 - \text{MgII } 279.6$ и $I_4 - \text{MgI } 285.2$) по формуле:

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_{279.6}}{I_{285.2}} - 7.72 \left(\frac{5040}{T} \right) + 3/2 \lg T + 15.754.$$

Степень ионизации X_i рассчитывали по формуле:

$$\frac{X_i}{1 - X_i} = 4.83 \times 10^{15} \frac{1}{n_e} T^{3/2} \times 10^{-\frac{5040 \bar{U}_i}{T}},$$

где \bar{U}_i – кажущийся потенциал ионизации, n_e – концентрация электронов, T – температура плазмы дуги [10].

Методом РФА изучали фазовый состав зольных остатков проб, содержащих матричный оксид SiO_2 , после их испарения в дуге постоянного тока. Анализ усредненных зольных остатков из 20 электродов, спрессованных в таблетки, проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000.

Правильность методики проверяли с использованием образцов отраслевых стандартов электротехнического стекла СЛ-96-1 и СЛ-97-6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание SiO_2 в оксидно-силикатных материалах колеблется в широких пределах (40–100 мас. %). Для выбора степени разбавления проб графитовым порошком исследовали зависимость относительной интенсивности элементов $I_{\text{отн}}$ от содержания матричного оксида $\lg c(\text{SiO}_2)$ (рис. 1а). С ростом содержания SiO_2 в пробах относительная интенсивность линий большинства элементов увеличивается в 1.5–5 раз, достигая максимума, положение которого ограничено 3.0–7.0 мас. % матричного оксида, а затем либо

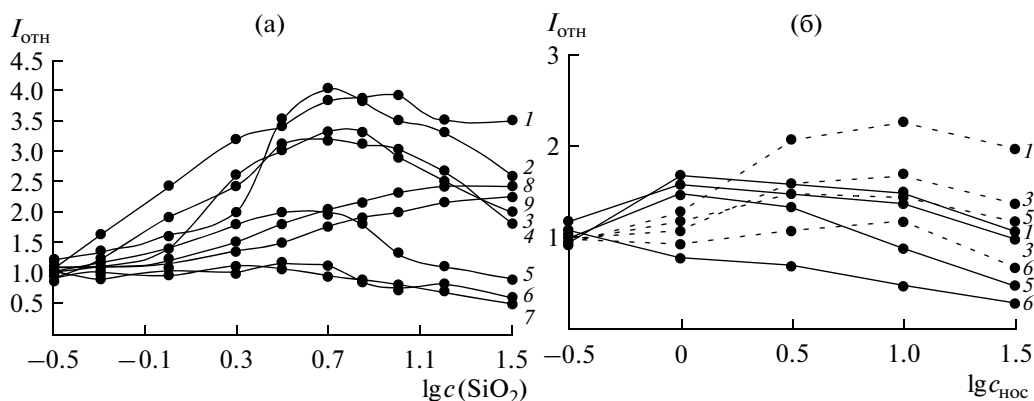


Рис. 1. Изменение относительной интенсивности примесей*: 1 – Al(I) – 308.22 нм, 2 – V(I) – 318.4 нм; 3 – Cr(I) – 301.75 нм; 4 – Cr(II) – 267.72 нм; 5 – Fe(I) – 302.06 нм; 6 – Zn(I) – 334.5 нм; 7 – Cd(I) – 228.8 нм и фона 8 – $\lambda_1 = 233$ нм и 9 – $\lambda_2 = 277$ нм при варьировании содержания (а) SiO_2 ($\lg c(\text{SiO}_2)$); (б) носителей: — NaF; ---- BiF_3 ($\lg c_{\text{нос}}$).

*Уровень интенсивности спектральных линий измеряли в режиме вычитания фона.

значимо не меняется, либо уменьшается. Это свидетельствует о необходимости учета матричного влияния при разработке методик анализа оксидно-силикатных материалов.

Расчет эффективных температуры (T), концентрации электронов (n_e) и степени ионизации (X_i) примесей (табл. 1) показал незначимое уменьшение температуры при введении в пробу 5 мас. % SiO_2 . Благодаря высокому потенциалу ионизации Si (8.15 В) она остается достаточно высокой и не является оптимальной для возбуждения спектральных линий большинства элементов со средними и низкими потенциалами ионизации. Следовательно, установленная нами зависимость (рис. 1а) не связана с изменением параметров плазмы дугового разряда.

Высокая температура плазмы дуги и, следовательно, анодного электрода с шейкой (без добавления носителей) благоприятны для протекания в нем термохимической реакции образования тугоплавкого карбида кремния. Изменение молеку-

лярной формы матричного элемента доказано рентгенофазовым анализом усредненных зольных остатков, полученных испарением смеси графитового порошка с 10 мас. % SiO_2 в дуге постоянного тока ($I = 13$ А, экспозиция – 20 с), который показал наличие только карбидной фазы кремния при полном отсутствии оксидной. Известно, что изменение молекулярной формы первоначально вводимых соединений зачастую меняет последовательность и скорость поступления отдельных составляющих в зону дугового разряда [11, с. 55; 13].

На рис. 2 показана динамика формирования аналитического сигнала примесей на примере Fe(I) – 302.05 нм и Ni(I) – 305.76 нм, испаряемых из графитового порошка без добавки и с добавкой оксида кремния. В присутствии SiO_2 (5 мас. %) вторичные максимумы интенсивности исчезают, а первичные – увеличиваются с одновременным смещением к началу экспозиции, что выражается в увеличении констант скорости испарения элементов (табл. 2).

Таблица 1. Эффективные параметры плазмы дугового разряда в зависимости от состава проб, рассчитанные по программе “Плазма” ($n = 10$; $P = 0.95$)

Состав пробы	$T_{\text{эф}}$, К	$n_e \times 10^{-15}$, см^{-3}	X , %						
			Zn 9.39, эВ	Be 9.32, эВ	Fe 7.89, эВ	Mo 7.41, эВ	Sn 7.34, эВ	V 6.74, эВ	Al 5.98, эВ
ГП	6370	0.40	0.19	0.21	0.78	0.89	0.91	0.97	0.99
ГП + 5% SiO_2	6180	0.53	0.085	0.10	0.62	0.80	0.82	0.93	0.98
ГП + 5% SiO_2 + + 10% BiF_3	5990	0.80	0.03	0.04	0.39	0.62	0.65	0.86	0.96
ГП + 5% SiO_2 + + 1% NaF	5400	1.9	0.001	0.002	0.04	0.11	0.12	0.34	0.73

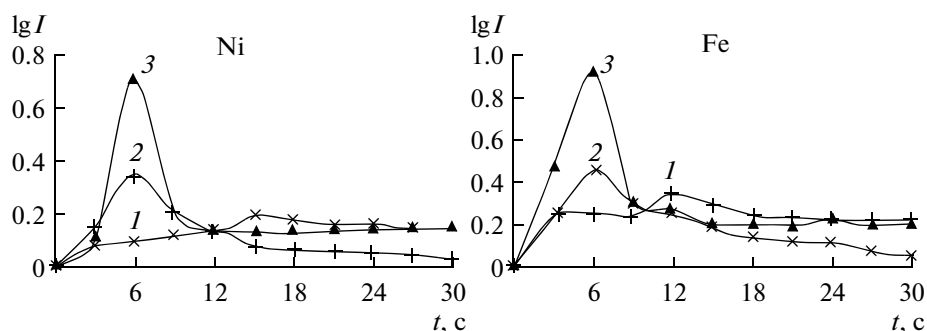


Рис. 2. Кривые “испарения–возбуждения” Ni(I) – 305.08 нм и Fe(I) – 302.06 нм из основ:

1 – графитовый порошок; 2 – графитовый порошок + 5 мас.% SiO₂; 3 – графитовый порошок + 5 мас.% SiO₂ + 10 мас.% BiF₃.

Рост относительной интенсивности спектральных линий примесей, наблюдаемый в присутствии матричного оксида, может быть обусловлен уменьшением доли атомов, участвующих в диффузионных процессах в нижние слои пробы, а также в дно и стенки электрода, и усилением их поступления из канала (о чем свидетельствует исчезновение вторичных максимумов на кривых испарения, рис. 2).

Уменьшение $I_{\text{отн}}$ спектральных линий примесей, наблюдаемое по мере дальнейшего увеличения содержания SiO₂ в исследуемых смесях в условиях полной экспозиции, 20 с (напомним, что уровень интенсивности спектральных линий определяли в режиме вычитания фона), можно объяснить неблагоприятным соотношением сигнал/фон. Зависимости 8 и 9 (рис. 1а) свидетельствуют об усилении спектрального фона, что, вероятнее всего, обусловлено эмиссией устойчивых двухатомных молекул SiO в области спектра 241–292 нм [12].

Опыт показывает, что с увеличением степени разбавления проб графитовым порошком, наря-

ду с устранением матричного эффекта ухудшаются метрологические характеристики спектрального анализа. При определении следов элементов минимальная степень разбавления проб должна соответствовать содержанию SiO₂ не более 5–7 мас.%. Рис. 3 показывает, что при разбавлении отраслевого стандарта СЛ-96-1 графитовым порошком в 15 раз ($w(\text{SiO}_2) = 4.7$ мас.%) все контролируемые элементы поступают в разряд за время экспозиции независимо от их летучести. В табл. 3 приведены результаты количественного определения некоторых примесей в образцах СЛ-96-1 и СЛ-97-6, отличающихся содержанием SiO₂ (70.63 и 62.65 мас.% соответственно), предварительно разбавленных в 15 раз графитовым порошком. Определение проводили относительно СОГ-37 [6] после введения 5 мас.% SiO₂. Видно, что на правильность результатов влияет степень соответствия СО анализируемым пробам по содержанию матричного оксида; к тому же не обеспечивается хорошая воспроизводимость (s_r 0.20–0.25).

Таблица 2. Постоянные испарения некоторых примесей K (мг/с) из проб различного состава ($n = 5$; $P = 0.95$)

Элемент	Основа	n	$\lg k$	$K = k^{1/n}$
Fe(I) – 302.06	Графитовый порошок (ГП)	4.74	–6.21	0.049
	ГП + 5% SiO ₂	2.96	–3.02	0.096
	ГП + 5% SiO ₂ + 10% BiF ₃	3.55	–3.57	0.099
Ni(I) – 305.08	Графитовый порошок (ГП)	1.97	–2.80	0.037
	ГП + 5% SiO ₂	4.60	–4.44	0.108
	ГП + 5% SiO ₂ + 10% BiF ₃	2.59	–2.58	0.101
Al(I) – 308.22	Графитовый порошок (ГП)	2.07	–2.71	0.049
	ГП + 5% SiO ₂	2.50	–2.57	0.094
	ГП + 5% SiO ₂ + 10% BiF ₃	2.77	–2.69	0.107
Cr(I) – 301.75	Графитовый порошок (ГП)	2.07	–3.06	0.033
	ГП + 5% SiO ₂	2.14	–2.91	0.044
	ГП + 5% SiO ₂ + 10% BiF ₃	2.32	–2.91	0.056

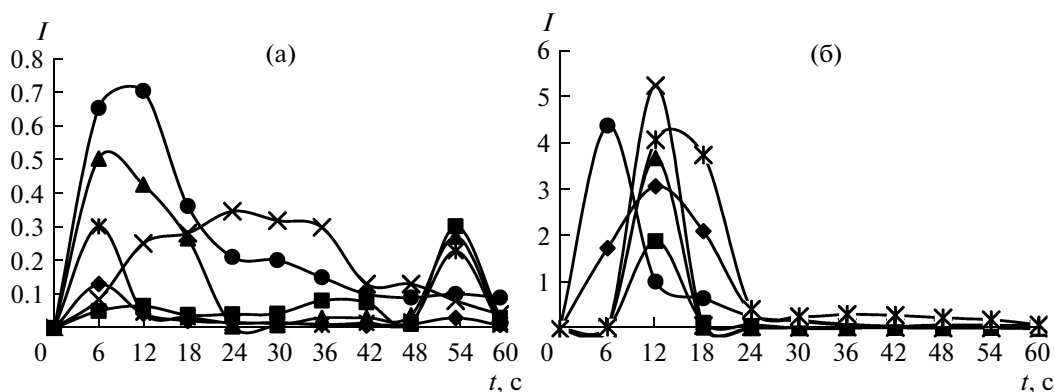


Рис. 3. Кривые “испарения-возбуждения” ■ – Ba(II) – 234.76 нм; ▲ – Ca(II) – 317.93 нм; ◆ – Al(I) – 308.22 нм; × – Fe(I) – 302.06 нм; * – Sn(I) – 284.00 нм; ● – Pb(I) – 283.31 нм, для: а) образца электротехнического стекла СЛ 96-1 (содержание SiO_2 – 70.63 мас. %); б) смеси стекла СЛ 96-1 с графитовым порошком 1 : 15 (содержание SiO_2 – 4.7 мас. %).

Для стабилизации условий испарения и возбуждения примесей, обусловленных переменным составом проб оксидно-силикатных материалов, на фоне SiO_2 исследованы добавки носителей NaF и BiF_3 . Указанные соединения выбраны с целью фторирования примесей и матричного элемента. Значения энергии Гиббса реакций образования SiF_4 ($\Delta G = -4283.7$ кДж) и SiC ($\Delta G = -3346.7$ кДж), рассчитанные при температуре 2000 К, показывают, что реакция образования SiF_4 наиболее вероятна. Выбор катиона носителя обусловлен способностью

натрия вследствие низкого потенциала ионизации влиять на параметры плазмы дуги, изменяя условия возбуждения спектра [10, 12]. Что касается висмута, то, благодаря большой атомной массе катиона и сравнительно низким температурам кипения его соединений, возможно его влияние на процессы переноса вещества в разряде [14].

Выбор носителя проводили на модельных образцах с постоянной концентрацией примесей (1×10^{-2} мас. %) и SiO_2 (5 мас. %), отличающихся содержанием носителей (0.3–15 мас. %). По вели-

Таблица 3. Результаты проверки правильности атомно-эмиссионного определения некоторых примесей в отраслевых стандартных образцах электротехнического стекла СЛ-96-1 и СЛ-97-6 (в пересчете на оксиды) при использовании различных буферных смесей ($n = 5$, $P = 0.95$)

Образец	Определяемый оксид	Введено, мас. %	Найдено, мас. % при использовании различных буферных смесей: графитовый порошок (ГП)-носитель (w , мас. %)								
			ГП	s_r	$t_{\text{экс}}$	ГП–NaCl (1%)	s_r	$t_{\text{экс}}$	ГП– BiF_3 (10%)	s_r	$t_{\text{экс}}$
СЛ-96-1	MgO*	2.57	–	–	–	3.17	0.15	2.87	3.05	0.17	2.24
	MnO ₂ *	3.30	–	–	–	2.90	0.17	1.83	3.00	0.12	1.87
	Fe ₂ O ₃	0.30	0.36	0.29	1.29	0.31	0.10	0.72	0.27	0.20	1.24
	Al ₂ O ₃	0.50	0.44	0.30	1.02	0.60	0.16	2.33	0.55	0.20	1.02
	TiO ₂	0.80	1.3	0.31	2.78	0.72	0.13	1.91	0.69	0.19	1.68
	NiO	0.10	0.15	0.30	2.49	0.14	0.20	3.2	0.70	0.19	1.66
СЛ-97-6	MgO*	3.17	–	–	–	3.7	0.11	2.92	3.6	0.18	1.49
	MnO ₂ *	7.27	–	–	–	6.6	0.17	1.34	7.7	0.17	0.74
	Fe ₂ O ₃	0.12	0.085	0.32	2.88	0.19	0.25	3.34	0.095	0.23	2.56
	Al ₂ O ₃	0.50	0.39	0.27	2.35	0.42	0.18	2.37	0.43	0.20	1.87
	TiO ₂	0.75	0.50	0.31	3.61	0.60	0.22	2.54	0.60	0.23	2.43
	NiO	0.10	0.06	0.34	4.39	0.12	0.19	1.96	0.13	0.21	2.46

* Элементы определяли после дополнительного 10-кратного разбавления полученного ранее аналита буфером, содержащим, кроме носителя, 5 мас. % SiO.

чине $I_{\text{отн}}$ примесей (рис. 1б) оптимальное количество NaF в составе буфера составляет 1 мас. %, а BiF_3 – 10 мас. %. На основании значений эффективных параметров плазмы дуги в их присутствии (табл. 1) благоприятным носителем для проб оксидно-силикатного состава является NaF. Понижение T и увеличение n_{e} в зоне разряда способствует снижению степени ионизации элементов, аналитический контроль которых осуществляют по атомным линиям (Be, Fe, Mo, Sn, V, Al и др.), что приводит к смещению равновесия в сторону атомизации указанных элементов и усилению их спектральных линий.

Окончательный выбор носителя в составе буферной смеси осуществляли на основании результатов оценки правильности и воспроизводимости. Правильность оценивали методом “введено–найденно” по t -критерию Стьюдента на основании значимости расхождений между аттестованным содержанием оксидов примесей в образцах СЛ-96-1 и СЛ-97-6 и найденным в результате спектрального анализа. Для буферной смеси с носителем NaF (табл. 3) наблюдаемое расхождение результатов обусловлено наличием систематической погрешности. При использовании буферной смеси с BiF_3 расхождения между найденными и аттестованными значениями концентраций примесей незначимы на фоне случайного разброса. Это результат совместного оптимизирующего действия носителя и матричного оксида. Благодаря низкой энергии диссоциации BiF_3 , равной 75.5 ккал/моль (для NaF она составляет 114 ккал/моль), фторирование примесей и элемента основы возможно уже при температуре 1000 К. Образование легколетучих SiF_4 ($t_{\text{кип}} = -80^\circ\text{C}$) и фторидов примесей способствует струйному принудительному поступлению паров контролируемых элементов в разряд (рис. 2, табл. 2), а тяжелый элемент Bi уменьшает их диффузионные и конвективные выносы, увеличивая тем самым коэффициент использования пара.

Полученные результаты использованы при разработке прямой атомно-эмиссионной методики определения регламентируемых и случайных примесей в веществах оксидно-силикатного состава. При определении малых примесей ($c < 1$ мас. %) тонко растертую пробу разбавляют от 10 до 20 раз, обеспечивая 5 мас. % SiO_2 в анализе, буфером, содержащим в своем составе 10 мас. % BiF_3 .

При определении регламентируемых добавок ($c = 1-10$ мас. %) допустимо повторное 10-кратное разбавление полученного ранее аналита буфером, содержащим 5 мас. % SiO_2 и 10 мас. % BiF_3 . Количественный анализ проводят по единым СО, в качестве которых используют ГСО состава графитового коллектора микропримесей [6] после введения в них 5 мас. % SiO_2 в виде кварцевого порошка и 10 мас. % BiF_3 особой чистоты в строгом соответствии с инструкцией по их применению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отмахов В.И., Варламова Н.В., Петрова Е.В. // Заводск. лаборатория. 2008. Т. 74. № 8. С. 15.
2. De Pablos A., Fernandez Navarro J.M., Valle F.G. // Glass Technol. 1998. V. 39. № 3. P. 100.
3. Гайдук А.П., Ухина Е.В., Гигевич В.С. // Стекло и керамика. 1974. № 12. С. 31.
4. Сакович В.В., Боброва Л.А., Лазарева А.М., Шарыхина Т.В. // Стекло и керамика. 2006. № 4. С. 7.
5. Шадрин М.Т. // Стекло и керамика. 1978. № 9. С. 35.
6. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37, УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2003.
7. Райхбаум Я.Д., Лосева А.Ф., Лужнова М.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1971. Т. 14. Вып. 4. С. 571.
8. Огнев В.Р., Огнева Э.Я., Заирова Г.М. Влияние скорости испарения элементов примесей на их градуировочные графики / Спектроскопия и ее применение в геофизике и геохимии. М.: Мир, 1975. С. 29.
9. Огнев В.Р., Огнева Э.Я., Заирова Г.М. Количественные критерии сравнения “кривых испарения” при эмиссионном спектральном анализе / Материалы XIX Всес. съезда по спектроскопии. Томск. 1983. Ч. 5. С. 34.
10. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Зильберштейна Х.И. С.-Пб.: Химия, 1994. 336 с.
11. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. С. 52.
12. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.
13. Фришберг А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. Вып. 2. С. 187.
14. Захария Н.Ф., Оленович И.Л., Драницкая Р.М. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 6. С. 1090.