Рентгенофлуоресцентный анализ порошковых технологических смесей

Загородний В.В.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, геологический факультет,
ул. Васильковская, 90, Киев, 03022, Украина, zww@univ.kiev.ua

Поступила: *9 июня 2011 г* / Принята в печать: *14 ноября 2011 г*

Порошковые технологические смеси, которые используют в сварочном производстве, являются сложными рудо-минерало-металлическими композитами. Описаны исследования, которые явились основой для разработки методики РФА таких смесей, используемых в производстве порошковой проволоки марки ПП-АН3. С применением вычислительного эксперимента установлено наибольшее влияние абсорбционных эффектов. Предложен метод расчетов массовых долей определяемых элементов, который обеспечивает требуемую точность результатов анализа указанных продуктов. Рекомендованы приемы подготовки проб смесей к проведению анализа. Выполнена метрологическая аттестация методики анализа и определены величины основных метрологических показателей. Установлено, что они отвечают требованиям нормативной документации к анализу сложных технологических материалов. Показаны пути использования результатов РФА в управлении технологическим процессом.

***V.V. ZAGORODNIY.** XRF ANALYSIS OF POWDER TECHNOLOGICAL MIXTURES. The explorations were considered, for XRF analysis method of ore-mineral-metallic technological mixtures of the PP-AN3 flux-cover wire is established. Interelement effects are considered by calculating procedure and the predominance of absorptions effects is established. The mass parts calculations method of elements is offered. The sampling and sample preparation methods are proposed. Metrology attestation is executed.*

Ключевые слова: РФА, технологические смеси, порошковая проволока, абсорбционные эффекты, метрологическая аттестация

Keywords: XRF analysis method, technological mixtures, absorptions effects, sample preparation, metrology attestation

Порошковые технологические смеси используют в качестве промежуточных технологических продуктов при производстве сварочных материалов. К таким продуктам можно отнести покрытия электродов и наполнители порошковых проволок. Назначение составляющих смесей – обеспечение формирования металла шва при сварке, придание требуемого химического состава и определённых механических свойств сварному соединению. Контроль этих характеристик – наиболее важный, но дорогостоящий вид испытаний при проверке качества изготовленных сварочных материалов. Между тем, требуемое качество обеспечивает строгое соблюдение рецептуры технологических смесей. Нарушения и сбои в работе оборудования, ответственного за изготовление смесей приводит к нарушению их рецептуры и несоответствию качества металла шва необходимым требованиям. Необходим контроль состава производимых смесей. Как правило, эти смеси являются рудо-минерало-металлическими композитами. Наиболее подходящим методом определения химического состава таких продуктов является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [1,2].

Цель настоящей работы – описание исследований, положенных в основу методики РФА технологических смесей, используемых при производстве порошковой проволоки марки ПП-АН3.

Порошковая проволока марки ПП-АН3 предназначена для полуавтоматической сварки без дополнительной защиты зоны горящей дуги конструкций из углеродистых и низколегированных сталей [3]. Проволока является двухслойной. Она представляет собой конструкцию из двух соосных трубок разного диаметра, вложенных друг в друга, и содержит два наполнителя – внутренний и внешний, т.е. её сердечник состоит из двух различных смесей, выполняющих разные технологические задачи.

Внешний наполнитель (покрытие №1) обеспечивает газовую защиту формирующегося металла шва от атмосферного влияния и обеспечивает протекание окислительно-восстановительных реакций при сварке в необходимом направлении. Это покрытие состоит из смеси кальцита (мрамора), флюорита, рутила и кальцинированной соды.

Внутренний наполнитель (покрытие № 2) непосредственно обеспечивает формирование металла шва и состоит из смеси ферросплавов (ферросилиция, ферромарганца), железного порошка с добавлением кальцинированной соды. Обе смеси в процессе производства готовят отдельно. Контролируемыми элементами являют-

©Загородний В.В

ся: в покрытии № 1 – натрий, кальций, титан; в покрытии № 2 – натрий, кремний, марганец, железо.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Обоснованный выбор способа расчёта массовых долей определяемых элементов диктуется особенностью межэлементных влияний в рассматриваемых смесях. С этой целью для ряда составов смесей, полученных с использованием планирования эксперимента в широком диапазоне изменения массовых долей, выполняли расчёты межэлементных влияний по известным соотношениям [4] с использованием программы [5] для экспериментально выбранных условий возбуждения рентгеновской трубкой аналитических флуоресцентных K_α-линий рентгеновского спектра определяемых элементов. Расчёты выполняли для каждого определяемого элемента каждого покрытия. Расчётными параметрами являлись: массовые коэффициенты поглощения (МКП) флуоресцентного излучения на аналитических линиях анализируемыми пробами, μ_i; дополнительное возбуждение аналитической линии излучением матрицы в процентах, γ; эффективные длины волн первичного возбуждающего излучения рентгеновской трубки, $\hat{\lambda}$ (в ангстремах, A^0); МКП анализируемыми пробами на эффективных длинах волн, $\mu_{\hat{\lambda}}$; поправки на поглощение K_1 и дополнительное возбуждение K_2 элементами матрицы в относительных единицах по отношению к образцу сравнения. Расчёты выполняли для следующих условий возбуждения рентгеновской трубкой флуоресцентного излучения определяемых элементов: полихроматическое первичное излучение палладиевого анода (учитывали семь основных линий), напряжение 25 кВ при толщине бериллиевого окошка 300 мкм, угол падения первичного излучения на образец 90^0, угол отбора флуоресцентного излучения 30^0 (геометрия рентгеновского спектрометра СРМ-20М).

Результаты расчёта показаны в таблице 1.

Таблица 1. Расчетные данные, характеризующие величины межэлементных влияний в пробах технологических смесей.

Покрытие №1

Расчетные величины	Na	Ca	Ti
Диапазон*	0.04 – 5.19	17.20 – 30.08	17.03 – 26.11
μ_i	4763 – 5150	147.6 – 154.0	202.4 – 284.7
$\hat{\lambda}$	4.280 – 4.340	1.968 – 2.027	1.868 – 1.884
$\mu_{\hat{\lambda}}$	150 – 340	159 – 209	135 – 185
γ	7.01 – 8.06	5.15 – 9.84	–
K_1	0.958 – 1.035	0.977 – 1.018	0.878 – 1.132
K_2	0.994 – 1.005	0.977 – 1.027	–

Покрытие №2

Расчетные величины	Na	Si	Mn	Fe
Диапазон*	0.40 – 5.39	1.62 – 10.11	2.76 –16.10	64.00 – 93.30
μ_i	8054 – 9430	2087 – 2377	85.6 –93.2	68.4 – 74.5
$\hat{\lambda}$	4.108	4.080	1.228 – 1.304	1.326 – 1.331
$\mu_{\hat{\lambda}}$	485 –639	492 –625	143 – 177	154 –217
γ	5.71 –5.98	6.13 – 6.70	3.72 – 6.64	–
K_1	0.913 –1.065	0.930 – 1.051	0.953 – 1.042	0.933 – 1.038
K_2	0.999 – 1.000	0.998 – 1.002	0.985 – 1.016	–

Примечание. диапазон* – диапазон изменения массовых долей определяемых элементов в масс. %

По результатам расчётов установлено, что для определяемых натрия и кремния параметр γ, характеризующий дополнительное подвозбуждение, изменяется в достаточно узких пределах (отклонения составляют 5-10%). Соответственно, поправка, характеризующая отклонение величины дополнительного подвозбуждения в анализируемых пробах от образца сравнения практически равна единице. Для марганца и кальция параметр γ изменяется почти в два раза, что характеризует подвозбуждение марганца излучением железа, а кальция – излучением титана. Однако, диапазон изменения поправки K_2 не превышает 3-5% от его величины в образце сравнения. В более широких пределах изменяются коэффициенты поглощения пробами на аналитических линиях определяемых элементов. Эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра

©Загородний В.В.

рентгеновской трубки $\bar{\lambda}$, рассчитанные по обобщенной теореме о среднем, в большинстве случаев не являются постоянными и зависят от химического состава. Они постоянны лишь для натрия и кремния в покрытии №2. Для остальных определяемых элементов обоих покрытиях этот параметр изменяется в ограниченных пределах, не превышающих 10-15%. Эти изменения вызваны наличием эффекта селективного поглощения первичного излучения между соседними элементами (пара кальций – титан, марганец – железо), и для этих элементов изменения эффективной длины волны наиболее заметны. Эффект селективного поглощения первичного спектра связан с влиянием вкладов скачков поглощения элементов матрицы в возбуждение флуоресценции определяемых элементов, и определяются скачками $\Delta f(\lambda)$ функции $f(\lambda)$ [4]. Величина скачка в первую очередь зависит от массовой доли элемента-соседа, чей скачок поглощения находится в интервале $\left[\lambda_0, \lambda_{кр}^A\right]$: от длины волны коротковолновой границы первичного спектра, λ_0, до длины волны К-края поглощения рассматриваемого элемента А, $\lambda_{кр}^A$.

На рис. 1,2,3 показаны зависимости эффективной длины волны марганца от массовой доли железа, кальция от массовой доли титана и титана от массовой доли кальция соответственно. На рисунках видно, что эффективная длина волны марганца и кальция с увеличением массовой доли железа и титана (соответственно) уменьшаются, а эффективная длина волны титана с ростом содержания кальция растет.

Более подробно влияние эффекта взаимного селективного поглощения первичного излучения при возбуждении флуоресценции и связанное с этим изменение эффективной длины волны первичного возбуждающего спектра рентгеновской трубкой конкретного определяемого элемента рассмотрены в работах [1,2]. Эффект селективного поглощения является причиной того, что МКП на эффективной длине волны первичного излучения элементов титана, марганца, железа, кальция в обеих смесях сопоставимы, а в некоторых случаях превосходят МКП на аналитических линиях (табл. 1).

Соответственно, поправка K_1, характеризующая абсорбционный эффект изменяется в более значительном, в отличие от K_2, диапазоне, превышающем 10%. Следовательно, преобладающим для всех определяемых элементов межэлементным эффектом является абсорбционный, а эффект дополнительного возбуждения излучения определяемых элементов матрицей заметен лишь для кальция в покрытии №1 и марганца в покрытии №2. Наиболее универсальным способом расчета массовых долей элементов различных материалов, в том числе технологических неоднородных систем, является метод фундаментальных параметров (МФП) и его различные варианты [4]. МФП в общем виде и его различные модификации применяют в основном при расчете массовых долей однородных или гомогенизированных материалов, для элементов которых экспериментально полученная интенсивность флуоресценции близка к теоретической. Использование этого подхода к рассматриваемым сложным гетерогенным смесям может не обеспечить сходимость итерационных процессов к действительным значениям массовых долей определяемых элементов в анализируемых пробах.

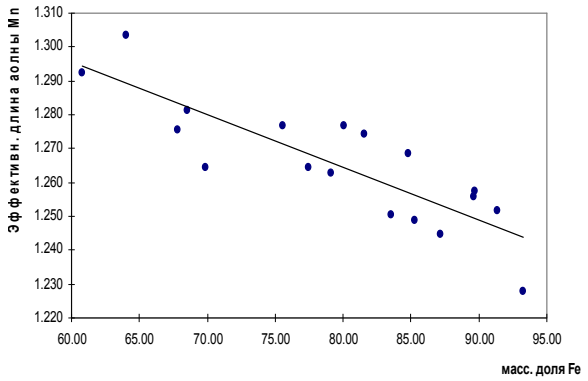

Рис. 1. Зависимость эффективной длины волны марганца (ангстремы) от массовой доли железа (масс. %)

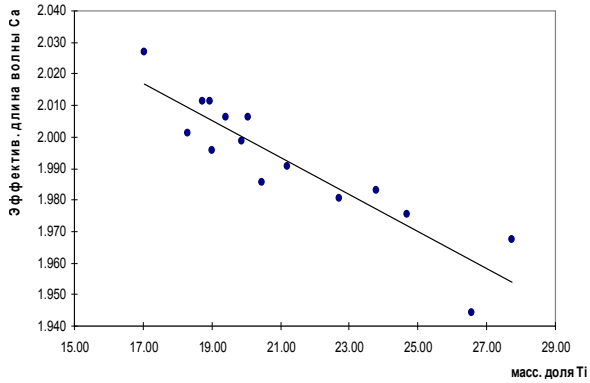

Рис. 2. Зависимость эффективной длины волны кальция (ангстремы) от массовой доли титана (масс. %)

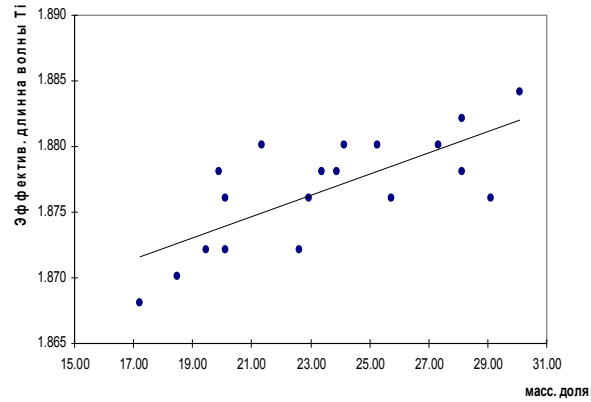

Рис. 3. Зависимость эффективной длины волны титана (ангстремы) от массовой доли кальция (масс. %)

Для обеспечения сходимости в этом случае необходимо вводить поправки, связывающие расчетные и экспериментальные данные. Как известно, абсорбционные эффекты и эффекты дополнительного возбуждения для данного определяемого элемента пропорциональны массовым долям присутствующих матричных элементов. Из таблицы 1 следует, что некоторые параметры межэлементных влияний являются практически постоянными величинами. Исходя из этого, в условиях анализа однотипных объектов, в качестве способа расчета массовых долей может быть использован способ множественной линейной регрессии вида:

$$C_i = a_0 + a_i I_i + \sum_k a_k I_k + \sum_i \sum_k a_{ik} I_i I_k + a_i I_i^2 \quad (1)$$

где C_i – массовая доля *i*-ого определяемого элемента; a_0, a_i, a_k – коэффициенты регрессии; I_i, I_k – относительные интенсивности *i*-ого определяемого элемента и *k*-ого элемента матрицы соответственно.

При таком подходе все многообразие межэлементных влияний учитывают коэффициенты регрессии в соотношении (1), где интенсивности элементов матрицы пропорциональны их массовым долям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регрессионную модель строили, проводя градуировочные измерения и рассчитывая градуировочные характеристики с использованием группы проб известного химического состава, перекрывающих область возможного изменения массовых долей анализируемых проб. С этой целью были взяты десять смесей покрытия №1 и девять смесей покрытия №2. Состав градуировочных смесей приведен в таблице 2. Смеси готовили из материалов, отобранных с технологических линий производства ПП, проанализированных химическими методами. Затем материалы взвешивали на аналитических весах 2 класса точности и механически перемешивали в лабораторном смесителе не менее 15 минут до состояния однородности.

Для проведения градировочных измерений из смесей покрытия №1 отбирали пробы в виде 20-ти граммовых навесок, которые измельчали в течение 6 минут. После измельчения из каждой градуировочной смеси изготавливали излучатели рентгеновского флуоресцентного спектра в виде прессованных таблеток на подложке из борной кислоты. Из смесей покрытия №2 аналогичным образом прессовали излучатели без предварительного измельчения, поскольку в этих смесях присутствуют компоненты, для которых традиционные способы пробоподготовки (измельчение или плавление с флюсом) не пригодны.

Таблица 2. Состав градировочных смесей (масс. %) для РФА покрытий порошковой проволоки ПП-АН3

Покрытие № 1			
№ смеси	TiO_2	Ca(общ)	Na
1	39,74	23,22	2,72
2	35,95	25,37	2,00
3	33,11	23,38	4,79
4	40,68	25,75	0,40
5	40,29	22,05	3,84
6	41,62	20,11	4,59
7	31,22	25,27	5,19
8	47,31	17,20	4,79
9	28,38	30,08	1,60
10	43,52	22,63	0,80

Покрытие № 2				
№ смеси	Na	Si	Mn	Fe(общ)
1	2,12	5,02	8,27	80,90
2	4,39	6,24	9,87	72,33
3	2,80	7,28	7,66	77,48
4	5,40	4,45	11,64	69,90
5	0,80	1,62	2,76	93,30
6	0,40	3,06	13,86	81,57
7	1,20	8,30	4,56	83,56
8	3,59	10,11	16,10	64,01
9	1,20	3,55	5,87	87,15

Таблица 3. Коэффициенты регрессии градировочных характеристик

Коэфф.	Na*	Na**	Si	Mn	Ti	Ca	Fe
a_0	1,559	2,587	2,236	-24,442	14,245	-15,116	1235,29
a_i	-0,321	5,863	10,359	6,776	8,996	40,006	-2388,3
a_k	-1,506	-2,946	-2,211	23,221	-14,809	9,845	-34,162
a_{ik}	3,997	-3,452	-5,386	-4,389	31,648	-13,095	–
$a_i^{(2)*}$	–	–	–	–	–	–	1239,36
R^2	0,941	0,973	0,993	0,996	0,980	0,984	0,995

Примечание: Na* – в смеси №1; Na** – в смеси №2 $a_i^{(2)*}$ – коэффициент при I_i^2 в соотношении (1)

©Загородний В.В.

Измерение интенсивности аналитических K_α-линий определяемых элементов выполняли на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-20М, снабженном фиксированными каналами с волновой дисперсией. Рентгеновская трубка БХВ-13 работала в режиме 25 кВ, 70 мА. Каждый излучатель измеряли не менее трех раз, серии градуировочных измерений повторяли не менее трех раз в разное время. Градуировочные характеристики в виде коэффициентов регрессии в соотношениях (1) приведены в таблице 3.

Вид полиномов подбирали, руководствуясь величиной R^2, характеризующей точность аппроксимации. Установлено, что наилучшая регрессионная модель при расчетах массовых долей кальция является та, в которой учитывается содержание титана (через интенсивность его аналитической линии), а для титана наилучшей является модель с учетом содержания кальция. Это отражает физическую закономерность взаимного влияния этих элементов друг на друга, как двух соседних элементов в Периодической системе элементов. Аналогичным образом установлено и учтено взаимное влияние двух других соседних элементов Периодической системы – железа и марганца. Для расчета массовых долей натрия в покрытии №1 наилучшим приближением оказалась модель, учитывающая влияние титана, а для натрия и кремния в покрытии №2 – железа. Указанные влияющие элементы имеют наибольший коэффициент поглощения аналитических линий натрия и кремния в рассматриваемых материалах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для использования результатов РФА смесей в управлении технологическим производством (отбраковке неверно приготовленных смесей в результате технологического сбоя), а в дальнейшем и для прогноза химического состава металла шва и его механических свойств, по аналогии с [6], методика выполнения измерения массовых долей элементов этих смесей была метрологически аттестована. Для метрологической аттестации готовили серию контрольных смесей, состав которых соответствовал плану эксперимента. Компоненты контрольных смесей предварительно анализировали химическими методами согласно действующей нормативной документации. Контрольные смеси и излучатели готовили аналогично градировочным смесям. Метрологическая аттестация проводилась поэтапно согласно стандартной схеме [7]. Были установлены $\sigma_B, \Delta, \delta, d_2, d_3$, а также рассчитаны показатели точности $П_Т$ и воспроизводимости $П_В$ – оба показателя в долях σ_B. Здесь σ_B – среднеквадратическое отклонение, характеризующее воспроизводимость результатов измерений для каждой из границ содержания массовых долей; Δ – допустимые значения предела (без учета знака) возможных погрешностей результатов анализа; $d_2, (d_3)$ – допустимые расхождения результатов двух (трех) параллельных измерений при доверительной вероятности P = 0,95; δ – допустимые отличия результатов анализа от расчетных значений, необходимые для оперативного контроля точности измерений. Величины этих метрологических показателей показаны в таблице 4. Высокие значения величин метрологических параметров для натрия, в некоторых случаях сравнимые с диапазоном изменения его массовых долей, связаны, видимо, с высокой остаточной дисперсией смешивания, характеризующей неравномерность распределения компонента, содержащего натрий. Остаточная дисперсия зависит от уровня содержания в смесях компонента, содержащего натрий, формы частиц всех компонентов смеси, их гранулометрического состава и размаха его изменения, а также от формы смесителя. Остаточная дисперсия является составной частью среднеквадратического отклонения σ_B, характеризующего воспроизводимость.

Тем не менее, полученные показатели точности $П_Т$ и воспроизводимости $П_В$ приведенные в таблице 5, свидетельствуют, что полученные значения $П_Т$ и $П_В$ не превосходят нормированных значений этих величин для всех определяемых элементов.

При анализе производственных смесей пробы отбирали отборником из бункера после завершения операции подготовки смесей из составляющих ее компонентов. Отбор производили путем погружения отборника на разную глубину не менее, чем в пяти точках бункера при расстоянии между точками не менее 20 см. После отбора проб их дополнительно перемешивали не более десяти минут в лабораторном смесителе. После квартования из покрытия №1 отбирали двадцатиграммовую аналитическую навеску, измельчали в течение шести минут и изготавливали в прессформе одну таблетку – излучатель рентгеновского флуоресцентного спектра. Из смесей покрытия №2 после дополнительного перемешивания и квартования изготавливали таблетку – излучатель без предварительного измельчения. В стабильном технологическом процессе гранулометрический состав компонентов смесей постоянен, поэтому влияние различия гранулометрического состава на интенсивность аналитических линий определяемых элементов, а, следовательно, и на результат анализа, максимально сглажено.

Интенсивность аналитических линий определяемых элементов каждой таблетки измеряли не менее двух раз, массовую долю элемента рассчитывали как среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, если расхождение между этими измерениями не превышало допустимых значений d_2 (P=0,95). При превышении этого показателя выполняли повторное определение из трех параллельных измерений.

Максимальное расхождение результатов трех параллельных измерений не должно превышать величины d_3. Для контроля стабильности градировочных характеристик вместе с группой рядовых проб выполняли воспроизведение массовой доли элементов одной из градировочных смесей. Среднее значение воспроизведенных массовых долей градуировочной смеси не должно отличаться от расчетной величины более, чем на δ, в противном случае производили корректировку градировочных характеристик или выполняли новые градуировочные измерения с расчетом новых градировочных характеристик.

Процесс изготовления порошковой проволоки ПП-АН3 включает в себя несколько этапов: приготовление смесей-наполнителей; изготовление порошковой проволоки и ее протяжка на волочильном стане до диаметра 3 мм; испытание качества ПП. Последнее заключается в том, что испытуемой ПП производится многослойная наплавка металла в заданных режимах сварки, и в наплавке определяют химический состав и механические характеристики.

Между тем, по аналогии с [6] были получены количественные соотношения, связывающие состав покрытий и механические характеристики металла шва, включая его химический состав. По составу смесей, полученному методом РФА, рассчитывали ожидаемые характеристики металла шва и его химический состав.

Таблица 4. Метрологические характеристики, установленные при аттестации

Покрытие №1

Определяемый элемент	Диапазон, масс. %	Допускаемые расхождения			
		Δ	δ	d_2	d_3
натрий	0.40–1.00	0.51	0.53	0.54	0.33
	1.01–3.00	0.66	0.69	0.84	0.43
	3.01–6.00	0.88	0.92	1.12	0.58
кальций общ.	17.00–21.00	0.86	0.90	1.09	0.56
	21.01–26.00	0.92	0.97	1.18	0.60
	26.01–31.00	0.99	1.04	1.26	0.65
титан	28.00–34.00	1.32	1.38	1.68	0.86
	34.01–41.00	1.43	1.50	1.82	0.93
	41.01–48.00	1.54	1.51	1.96	1.01

Покрытие №2

Определяемый элемент	Диапазон, масс. %	Допускаемые расхождения			
		Δ	δ	d_2	d_3
натрий	0.40–1.00	0.13	0.14	0.17	0.09
	1.01–3.00	0.48	0.51	0.62	0.32
	3.01–6.00	1.01	1.06	1.29	0.66
кремний	1.00–3.00	0.29	0.30	0.36	0.19
	3.01–5.00	0.55	0.58	0.70	0.36
	5.01–8.00	0.92	0.97	1.18	0.60
	8.01–11.00	1.30	1.36	1.65	0.85
марганец	2.00–5.00	0.31	0.32	0.39	0.20
	5.01–9.00	0.57	0.50	0.73	0.37
	9.01–13.00	0.84	0.87	1.06	0.55
	13.01–17.00	1.10	1.13	1.40	0.72
Железо(общ)	60.00–70.00	0.79	0.83	1.01	0.52
	70.01–80.00	1.12	1.17	1.43	0.73
	80.01–90.00	1.45	1.52	1.85	0.95
	90.01–95.00	1.62	1.70	2.07	1.07

Таблица 5. Величины $П_Т$ и $П_В$ определяемых элементов, полученные при метрологической аттестации

Показатель	Покрытие № 1			Покрытие № 2			
	Na	Ca	Ti	Na	Si	Mn	Fe
$П_Т$	0.53	0.75	0.64	0.78	0.69	0.66	0.68
$П_В$	0.21	0.54	0.39	0.27	0.71	0.49	0.33

Примечание: норма величин $П_Т$ и $П_В$ составляет 0,80 и 0,85 соответственно.

©Загородний В.В.

Затем результаты прогнозных расчетов по статистическим моделям с долей уверенности не менее 80% оценивали на соответствие требованиям нормативной документации.

Покрытия признавали годными для изготовления из них порошковой проволоки, если рассчитанные характеристики металла шва соответствовали в установленных границах требуемым величинам.

Это позволило использовать результаты РФА наполнителей ПП в управлении технологическим процессом.

Таким образом, на основе проведенных исследований и расчетов разработана методика РФА сложных порошковых технологических смесей, применяемых в сварочном производстве.

Выполненные расчеты межэлементных влияний позволили обоснованно выбрать способ расчета массовых долей определяемых элементов.

Указаны способы подготовки проб к проведению анализа. Методика аттестована согласно нормативной документации. Полученные величины метрологических характеристик методики РФА позволяют использовать ее для контроля химического состава наполнителей порошковой проволоки ПП-АН3.

Методика может быть реализована на многоканальных рентгеновских спектрометрах типа СРМ-20М, СРМ-25.

ЛИТЕРАТУРА

1. Загородний В.В. Анализ шихты порошковой проволоки ренгтгенофлуоресцентным методом. *Журн. аналит. химии*. 2003, 58(4), 408-415.

2. Загородний В.В. Об оценке вариантов метода фундаментальных параметров для рентгенофлуоресцентного анализа рудо-минералометаллических композиций. *Укр. хим. журн.* 2006, 72(10), 113–121.

3. Порошковые проволоки для электродуговой сварки: каталог-справочник. Под ред. И.К. Походни. Киев: Наук. Думка, 1980, С.180.

4. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. *Новосибирск:: Наука*, 1984, С. 225.

5. Павлинский Г.В., Ревенко А.Г., Величко Ю.И. Программа расчета интенсивностей аналитических линий рентгеновского спектра флуоресценции. *Завод. лабор*. 1977, 43(4), 433-436.

6. Сударев В.П., Демидович В.Н., Ковалёв П.И., Новицкий Л.И. Контроль качества металлопродукции по корреляционной связи между параметрами. *Завод. лабор*. 1988, 54(1), 65-72.

7. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов: справочник. *Москва: Металлургия*, 1981, С. 348.