

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-24-29>

ЭКСПРЕСС-МЕТОД РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ МОЛИБДЕНА

© Валерия Николаевна Таланова*, Ольга Леонтьевна Лепендина,
Динара Хасановна Китаева, Анастасия Георгиевна Буяновская

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28; *e-mail: margaret@ineos.ac.ru

*Статья поступила 29 октября 2019 г. Поступила после доработки 16 декабря 2019 г.
Принята к публикации 22 января 2020 г.*

В связи с расширением работ по синтезу и исследованию структуры новых интеркаляционных соединений на основе дисульфида молибдена с включенными в его слоистые структуры разнообразными органическими молекулами возникает необходимость в быстром проведении анализа этих соединений на содержание молибдена с возвращением образцов исследователям. В настоящей работе предложена экспресс-методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) этих соединений насыпным способом в области содержания молибдена 28 – 50 %. Аналитический сигнал измеряли на длине волны линии $\text{MoK}\alpha$ с использованием спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss, Германия; рентгеновская трубка с Rh-анодом; 35 кВ, 15 мА). Содержание молибдена рассчитывали по выведенному уравнению связи, погрешность определения — $\pm 2,5$ % Мо (абс.). В отличие от традиционно используемой в лаборатории методики анализа по способу внешнего стандарта с разбавлением предлагаемая методика при удовлетворительной точности позволяет сократить время анализа с ~100 мин до ~20 мин, при этом материал образца сохраняется и может быть возвращен для дальнейших исследований. Правильность методики подтверждена для партии соединений сравнением с результатами РФА по методу с разбавлением.

Ключевые слова: элементный анализ; рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; РФА; насыпной экспресс-анализ; интеркаляционные соединения; молибден.

RAPID X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF INTERCALATION COMPOUNDS FOR MOLYBDENUM CONTENT

© Valeria N. Talanova*, Olga L. Lependina,
Dinara Kh. Kitaeva, Anastasiya G. Buyanovskaya

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), 28, ul. Vavilova, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Received October 29, 2019. Revised December 16, 2019. Accepted January 22, 2020.

Expansion of the works on the synthesis and study of the structure of new intercalation compounds based on molybdenum disulfide (MD) with various organic molecules inclusions in the layered structures, entails the necessity of developing methods for rapid analysis of those compounds for molybdenum content. We developed a rapid method of RF analysis of such compounds using in bulk method in the range of 28 – 50% Mo content. Analytical signals were measured for $\text{MoK}\alpha$ line on a VRA-30 spectrometer (“Karl Zeiss,” Jena Germany, X-ray tube with Rh-anode operated in the mode of 35 kV, 15 mA). The molybdenum content is calculated using the derived constraint equation, the error of determination is $\pm 2.5\%$ Mo (abs.). In contrast to the traditional methods of external standard method with dilution used in the laboratory practice, the proposed method provides a satisfactory accuracy and reduces the duration of analysis from ~100 to ~20 min, the sample material being kept safe for further studies. Correctness of the method was confirmed for the batch of compounds by comparison of the obtained results and the data of XRF analysis with the dilution procedure.

Keywords: elemental analysis; X-ray spectral fluorescence analysis; XRF; bulk express analysis; intercalation compounds; molybdenum.

Введение

В последние годы возросло число работ, посвященных синтезу и исследованию структуры новых интеркаляционных соединений на основе дисульфида молибдена с включенными в его слоистые структуры органическими молекулами [1 – 4]. В процессе синтеза возникает необходимость в быстром проведении анализа полученных соединений на содержание молибдена с возвращением образцов для дальнейших исследований.

Одним из методов элементного анализа является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [5 – 7], позволяющий определять широкий круг элементов в разнообразных природных объектах: минералах, рудах, почвах, продуктах питания, живых организмах и др. [8 – 14].

В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН для определения металлов в составе новых синтезируемых металлоорганических соединений (МОС) традиционно используют РФА по способу внешнего стандарта с 100 – 200-кратным разбавлением микропробы (3 – 10 мг) эмульсионным полистиролом (ПС) [15 – 18]. Разбавление приводит к получению однотипных по составу органических матриц (ПС содержит ~98 % углерода). Образцы-излучатели, спрессованные под одинаковым давлением, соответствуют практически всем требованиям сравнительной РФ-спектрометрии: однородность распределения вещества пробы и постоянная по всей облучаемой поверхности плотность. Диапазон содержаний металлов в образцах-излучателях составляет от 0,005 до 0,5 %. Условия разбавления позволяют нивелировать матричные эффекты при анализе веществ разного элементного состава и работать по одному стандарту в области линейной зависимости измеряемого сигнала от концентрации определяемого элемента. Продолжительность анализа — около 1,5 ч, при этом проба расходуется и не возвращается.

Цель настоящей работы — исследование возможности проведения рентгенофлуоресцентного экспресс-анализа данных интеркаляционных соединений в области содержаний молибдена 28 – 50 % с возможностью возвращения материала исследователям.

Экспериментальная часть

Аппаратура и условия анализа. В работе использовали спектрометр VRA-30 (Carl Zeiss, Германия). Рентгеновскую флуоресценцию возбуждали с помощью рентгеновской трубки с родиевым анодом в режиме 30 кВ, 15 мА. Образец облучали снизу. Использовали кристалл-анализатор LiF 200; коллиматор 0,17°; сцинтилляционный детектор SD, измерения проводили на возду-

хе, время счета импульсов составляло 10 с. В качестве аналитической использовали линию $\text{MoK}\alpha_{1,2}$, угол максимума пика линии — 20,28° (в дальнейшем аналитическую линию будем обозначать $\text{MoK}\alpha$, не подчеркивая значками 1, 2 ее дублетный характер).

Подготовка проб и рентгенофлуоресцентное определение молибдена с применением внешнего стандарта и разбавлением. Для подготовки проб брали микронавески анализируемого соединения массой 5 – 10 мг ($m_{\text{в}}$) на весах Mettler Toledo XP6 (точность взвешивания 0,001 мг) и 980 – 990 мг эмульсионного полистирола марки ПСЭ-1 ($m_{\text{пс}}$) на весах Mettler Toledo AB 265-S (точность взвешивания 0,01 мг). Навески переносили в яшмовые ступки, тщательно перемешивали с добавлением 2 – 3 мл этилового спирта, высушивали на воздухе и прессовали в пресс-форме диаметром 20 мм под давлением 10 т. Полученные анализируемые образцы (АО) маркировали с указанием на них шифра вещества, символа определяемого элемента и рассчитанного по массам навесок коэффициента разбавления

$$K_{\text{разб}} = (m_{\text{в}} + m_{\text{пс}})/m_{\text{в}}. \quad (1)$$

Стандартный образец молибдена (СО) для калибровки спектрометра готовили по той же методике, смешивая полистирол с навеской химически чистого дисульфида молибдена. Содержание молибдена в СО — $0,357 \pm 0,002$ %. Фоновый образец (ФО) готовили из навески чистого полистирола (около 1 г).

Для размещения образцов в держателе спектрометра использовали медные вкладыши с диаметром окна 18 мм. Измеряли по 2 – 3 раза число импульсов N $\text{MoK}\alpha$ за 10 с облучения анализируемого, фонового и стандартного образцов. Для снижения погрешности, вызываемой неоднородностью образцов, их экспонировали с обеих сторон с вращением [16]. Аналитический сигнал (АС) для АО и СО представляет собой разность средних значений:

$$\text{АС}(\text{АО}) = N \text{ MoK}\alpha(\text{АО}) - N \text{ MoK}\alpha(\text{ФО}),$$

$$\text{АС}(\text{СО}) = N \text{ MoK}\alpha(\text{СО}) - N \text{ MoK}\alpha(\text{ФО}).$$

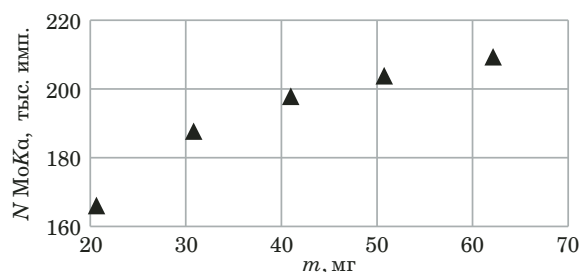
Рассчитывали удельную интенсивность N_S для стандартного образца

$$N_S \text{ MoK}\alpha = \text{АС}(\text{СО})/0,357 \%, \quad (2)$$

искомое содержание молибдена в веществе находили из соотношения

$$\omega(\text{Mo}), \% = K_{\text{разб}} \text{ АС}(\text{АО})/N_S \text{ MoK}\alpha. \quad (3)$$

Время, затрачиваемое на анализ, составляет около 100 мин (взвешивание навесок анализируемого вещества и полистирола для двух образцов-излучателей — ~30 мин, перемешивание в



Зависимость аналитического сигнала от массы загруженного образца (№ 5), содержащего 50,2 % молибдена

Dependence of the analytical signal on the weight of the loaded sample (No. 5) with a molybdenum content of 50.2%

яшмовых ступках с этиловым спиртом — ~10 мин, высушивание на воздухе — ~30 мин, измерение интенсивностей — ~20 мин, расчет концентраций — ~10 мин).

Подготовка проб и рентгенофлуоресцентное определение молибдена насыпным способом без разбавления. Навеску ~30 мг порошкообразного вещества (весы Mettler Toledo AB 265-S) помещали в кювету-пальцы диаметром 1 см с дном из тонкой органической пленки (майлар) толщиной 6 мкм. Для равномерного распределения частиц по поверхности дна чашечки ее потряхивали, поднимая и опуская на поверхность при незначительном повороте по кругу. Визуально установлено, что полное равномерное заполнение дна достигается при массах более 20 мг. Перераспределение порошка проводили 3 раза, каждый раз дважды измеряли число импульсов за 10 с облучения образца. Для установки кюветы в спектрометр использовали специальные вкладыши из алюминия. Фон измеряли, отступив от угла максимума пика (20,28°) на 1 градус в каждую сторону, и вычисляли среднее значение. Время, затра-

Таблица 1. Содержание молибдена в образцах сравнения, определенное методом РФА по способу с разбавлением ($n = 4$; $f = 3$; $P = 0,95$)

Table 1. The molybdenum content in the reference samples, determined by the method of XRF analysis with the dilution ($n = 4$; $f = 3$; $P = 0.95$)

Номер образца	ω (Мо), %	Стандартное отклонение S , % (абс.)	Полуширина доверительного интервала Δ , % (абс.)
1	28,5	0,46	0,7
2	33,0	0,59	0,9
3	45,5	0,42	0,7
4	48,7	0,50	0,8
5	50,2	1,32*	2,1

* Более высокие значения S и Δ для ОС № 5 могут быть связаны с особенностями структуры вещества и неоднородной поверхностной плотностью таблетированных образцов.

чиваемое на анализ, составляет около 20 мин (взвешивание — ~5 мин, сборка кюветы-пальцев, равномерное распределение вещества по ее дну и измерения — ~10 мин, расчет концентраций — ~5 мин).

Обсуждение результатов

Для РФ-анализа на содержание молибдена углеродсодержащих интеркалляционных соединений насыпным способом нет стандартных образцов, поэтому в качестве образцов сравнения (ОС) выбрали несколько веществ этого класса, содержание Мо в которых было определено ранее методом РФА с разбавлением с использованием СО 0,357 % Мо. Содержание Мо в ОС представлено в табл. 1.

Для проверки возможности безнавесочного анализа определили толщину насыщенного слоя. Предварительные расчеты по известным формулам [6, 7, 19] показали, что для обеспечения насыщенного слоя при содержаниях молибдена 50 – 60 % необходимо иметь более 40 мг материала, загружаемого в кювету диаметром 1 см, а для образцов с содержанием молибдена 35 – 40 % — более 80 мг.

Расчеты были проверены экспериментально на примере ОС № 5, содержащего 50,2 % молибдена. На рисунке представлена зависимость АС от массы загруженного материала: видно, что вплоть до 60 мг насыщения слоя не достигается.

Поскольку масса предоставляемых для анализа образцов, как правило, не превышала 40 мг, выбрали массу 30 мг, поэтому взвешивание при работе необходимо.

В целях получения рабочего уравнения для анализа насыпным способом в кюветы-пальцы загружали по ~30 мг образцов сравнения (ОС) и измеряли N МоКа. Уравнение градуировочной характеристики для определения 28 – 50 %, построенной для пяти ОС (проводили по 3 параллельных определения для каждого), имеет вид: $y = 3,1169x + 33,551$ ($R^2 = 0,9814$). Стандартное отклонение параметров уравнения: $S_a = 0,16$, $S_b = 6,60$; критерии значимости параметров:

$$t_a = a/S_a = 19,5 > t_{\text{табл}}; t_b = b/S_b = 5,08 > t_{\text{табл}}$$

$$(t_{\text{табл}} = 3,18 \text{ для } \alpha = 0,05, f = 3),$$

следовательно, параметры a и b значимы.

Доверительные интервалы определения параметров:

$$\Delta a = S_a t_{P,f} = 0,51; \Delta b = S_b t_{P,f} = 21,00,$$

где коэффициент Стьюдента $t = 3,18$ для $P = 0,95$; $f = 3$ [20].

Исследовали влияние вариации массы образца в пределах 1 мг на результаты определения

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головешкин А. С., Бушмаринов И. С., Корлюков А. А. и др. Атомное строение и связывающие взаимодействия в слоистом соединении дисульфида молибдена с катионами триметилфениламмония / Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 743 – 750. DOI: 10.1134/S0036023617060080.
2. Ushakov I. E., Goloveshkin A. S., Lenenko N. D., et al. Hydrogen bond-driven self-assembly between single-layer MoS₂ and alkyldiamine molecules / Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18. P. 5116 – 5123. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00551.
3. Bushmarinov I. S., Goloveshkin A. S., Lenenko N. D., et al. Electrostatic Origin of Stabilization in MoS₂ — Organic Nanocrystals / J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7. N 24. P. 5162 – 5167. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02582.
4. Golub A. S., Lenenko N. D., Zaikovskii V. I., et al. Modifying magnetic properties and dispersity of few-layer MoS₂ particles by 3d metal carboxylate complexes / Mater. Chem. Phys. 2016. Vol. 183. P. 457 – 466. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.001.
5. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. — М.: Гостехиздат, 1957. — 518 с.
6. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука. Физматлит, 1969. — 336 с.
7. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 207 с.
8. Бахтияров А. В., Савельев С. К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. — 132 с.
9. Suvorova D. S., Khudonogova E. V., Revenko A. G. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition / X-Ray Spectrom. 2017. Vol. 46. N 3. P. 200 – 208. DOI: 10.1002/xrs.2747.
10. Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 12. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13.
11. Шарапов П. Ю., Алов Н. В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных объектов металлургической промышленности / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 868 – 876. DOI: 10.1134/S0044450218110129.
12. Кротова А. А., Приходько К. Я., Владимирова С. А., Филатова Д. Г. Определение никеля, цинка и кобальта в новых материалах состава Ni_xCO_{3-x}O₄ и Zn_xCO_{3-x}O₄ методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. 1. С. 10 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-10-13.
13. Малков А. В., Кожевников А. Ю., Косяков Д. С., Кошелева А. Е. Определение Ni, Co и Cu в морской воде методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии полного внешнего отражения / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 6. С. 521 – 529. DOI: 10.7868/S004445021706010X.
14. Ревенко А. Г., Шарыкина Д. С. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 6 – 23. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015.
15. Методы количественного элементного микроанализа / Под ред. Н. Э. Гельман — М.: Химия, 1987. — 293 с.
16. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Буяновская А. Г. и др. Причины погрешностей неdestructивного способа рентгенофлуоресцентного анализа малых проб с разбавлением твердым разбавителем при определении марганца в цимантенах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов.

2017. Т. 83. № 10. С. 65 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-10-65-69.
17. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х. и др. Опыт использования программного обеспечения Альфа-VRA-30 для рентгенофлуоресцентного определения железа и цинка в металлоорганических соединениях и полимерах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 8. С. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-20-24.
18. Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Кононкова Н. Н., Ромашова Т. В. О погрешности пробоподготовки при прессовании излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа / Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 218 – 225. DOI: 10.7868/S0044450217030082.
19. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982. — 373 с.
20. РМГ 76–2014. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартиформ, 2015. — 110 с.
21. Иняев И. В., Данилина Е. И. Метрологическая обработка результатов химического анализа. — Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2015. — 65 с.

REFERENCES

1. Goloveshkin A. S., Bushmarinov I. S., Korlyukov A. A., et al. Binuclear titanium chloride complexes with chiral tetra-aryl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol ligands as a new type of catalysts of ethylene and propylene polymerization / Rus. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 6. P. 729 – 735. DOI: 10.1134/S0036023617060080.
2. Ushakov I. E., Goloveshkin A. S., Lenenko N. D., et al. Hydrogen bond-driven self-assembly between single-layer MoS₂ and alkyldiamine molecules / Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18. P. 5116 – 5123. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00551.
3. Bushmarinov I. S., Goloveshkin A. S., Lenenko N. D., et al. Electrostatic Origin of Stabilization in MoS₂ — Organic Nanocrystals / J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7. N 24. P. 5162 – 5167. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02582.
4. Golub A. S., Lenenko N. D., Zaikovskii V. I., et al. Modifying magnetic properties and dispersity of few-layer MoS₂ particles by 3d metal carboxylate complexes / Mater. Chem. Phys. 2016. Vol. 183. P. 457 – 466. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.001.
5. Blokhin M. A. X-ray physics. — Moscow: Gostekhizdat, 1957. — 518 p. [in Russian].
6. Losev N. F. Quantitative X-ray spectral fluorescence analysis. — Moscow: Nauka. Fizmatlit, 1969. — 336 p. [in Russian].
7. Losev N. F., Smagunova A. N. Fundamentals of X-ray spectral fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 207 p. [in Russian].
8. Bakhtiyarov A. V., Savel'ev S. K. X-ray fluorescence analysis of mineral raw materials. — St. Petersburg: Izd. SPb. Univ., 2014. — 132 p. [in Russian].
9. Suvorova D. S., Khudonogova E. V., Revenko A. G. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition / X-Ray Spectrom. 2017. Vol. 46. N 3. P. 200 – 208. DOI: 10.1002/xrs.2747.
10. Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkelshtein A. L. X-ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 12. P. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13 [in Russian].
11. Sharanov P. Yu., Alov N. V. Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis of Solid Metallurgical Samples / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 11. P. 1085 – 1092. DOI: 10.1134/S0044450218110129.
12. Krotova A. A., Prikhodko K. Ya., Vladimirova S. A., Filatova D. G. Determination of nickel, zinc and cobalt in advanced materials based on Ni_xCO_{3-x}O₄ and Zn_xCO_{3-x}O₄ by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and X-ray fluorescence / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part 1. P. 10 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-10-13 [in Russian].

13. **Malkov A. V., Kozhevnikov A. Y., Kosyakov D. S., Kosheleva A. E.** Determination of Ni, Co, and Cu in seawater by total external reflection X-ray fluorescence spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. N 6. P. 608 – 616. DOI: 10.7868/S004445021706010X.
14. **Revenko A. G., Sharykina D. S.** The application of X-ray fluorescence analysis to study the chemical compositions of tea and coffee samples / *Analit. Kontrol'.* 2019. Vol. 23. N 1. P. 6 – 23. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015 [in Russian].
15. *Methods of quantitative elemental microanalysis* / N. E. Gelman, ed. — Moscow: Khimiya, 1987. — 293 p. [in Russian].
16. **Talanova V. N., Lependina O. L., Buyanovskaya A. G., et al.** Sources of errors in nondestructive X-ray fluorescence analysis of small samples diluted with α solid diluent: XRF determination of Mn in cymantrenes / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 10. P. 65 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-10-65-69 [in Russian].
17. **Talanova V. N., Lependina O. L., Kitaeva D. Kh., et al.** Experience in using Alpha-VRA-30 software for determination of iron and zinc content in organometallic compounds and polymers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 8. P. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-20-24 [in Russian].
18. **Kuz'mina T. G., Troneva M. A., Kononkova N. N., Romashova T. V.** Error of sample preparation in pressing emitters for X-ray fluorescence analysis / *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. N 3. P. 272 – 278. DOI: 10.7868/S0044450217030082.
19. **Blokhin M. A., Schweitzer I. G.** X-ray spectral handbook. — Moscow: Nauka, 1982. — 373 p. [in Russian].
20. RMG 76–2014. GSI. Internal quality control of quantitative chemical analysis results. — Moscow: Standartinform, 2015. — 110 p. [in Russian].
21. **Inyaev I. V., Danilina E. I.** Metrological processing of the results of chemical analysis. — Chelyabinsk: Izd. Tsentr YuUrGU, 2015. — 65 p. [in Russian].