

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-21-25

УДК (UDC) 543.054:543.423

АНАЛИЗ ВТОРИЧНОГО ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© А. В. Вячеславов¹, В. Б. Бичаев¹, А. Д. Титова¹, Д. С. Рыбин², Т. Н. Ермолаева³

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: avyacheslavov@icloud.com

² ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия.

³ Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Россия.

Статья поступила 26 апреля 2017 г.

Разработана методика определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Ta во вторичном вольфрамсодержащем сырье для производства твердых металлокерамических сплавов методом АЭС ИСП, включающая предварительное микроволновое разложение проб в автоклаве. Обоснован состав реакционной смеси для перевода пробы в раствор и оптимизированы параметры микроволнового нагрева. Правильность определения элементов с помощью разработанной методики подтверждена методами варьирования навески и «введено – найдено». Результаты определения сопоставлены с полученными безэталоным методом рентгенфлуоресцентного анализа. Методика характеризуется хорошей воспроизводимостью и позволяет существенно сократить время анализа по сравнению со стандартными методиками.

Ключевые слова: вторичное вольфрамсодержащее сырье; металлокерамические твердые сплавы; микроволновая пробоподготовка; АЭС ИСП.

AES-ISP ANALYSIS OF SECONDARY TUNGSTEN-CONTAINING RAW MATERIALS FOR PRODUCTION OF HARD ALLOYS

© A. V. Vyacheslavov, V. B. Bichaev, A. D. Titova, D. S. Rybin, and T. N. Ermolaeva

Submitted April 26, 2007.

A method for AES-ISP determination of Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Ta in recycled cemented tungsten carbide is developed including preliminary microwave sample decomposition in a steam pressure vessel (autoclave). We have specified composition of the reaction mixture for sample dissolution and optimized the parameters of microwave heating in the autoclave. Correctness of the results is proved by the method of sample weight variation and spike tests. The results of analysis are compared with the data obtained by standardless method of x-ray fluorescence spectrometry. The technique is characterized by good reproducibility and allows significant reduction of the analysis time due to combination of the multi-element method of AES-ISP and microwave sample preparation.

Keywords: secondary tungsten-containing raw; recycle cemented tungsten carbides; cemented tungsten carbide; microwave sample preparation; AES-ISP.

Твердые сплавы (ТС) относятся к композиционным материалам, обладающим высокой твердостью, прочностью и износостойкостью, поэтому их широко используют в металлообработке резанием и давлением, при бурении скважин для нефте- и газодобычи, в геологоразведке, при добыче угля и полезных ископаемых, в авиа- и приборостроении, а также других отраслях промышленности. Металлокерамические твердые сплавы получают методами порошковой металлургии из карбидов вольфрама, титана, тантала и связи из кобальта, никеля или железа [1]. В связи с истощением запасов вольфрамового сырья при производстве металлокерамических сплавов используют вторичное сырье после переработки отходов методами

химической и термической регенерации, электрохимическим методом и др. [2].

В настоящее время для аналитического контроля готовой продукции на основе твердых сплавов ГОСТ рекомендованы одноэлементные методы спектрофотометрии, потенциометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии, а также метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [3 – 6]. Поскольку вторичное сырье неоднородно по составу и может содержать индивидуальные компоненты в широком интервале концентраций, предназначенные для анализа готовой продукции методы не могут быть рекомендованы для высокоточного определения целевых компонентов в возвратном сырье [7, 8]. Требования к точности анали-

за вторичного сырья также обусловлены отрицательным влиянием примесных компонентов на гомогенность и качество консолидации спекаемого материала, что приводит к снижению твердости ТС и работоспособности изделий.

Метод АЭС ИСП положительно зарекомендовал себя в многоэлементном анализе металлов и сплавов, характеризуется широким диапазоном определяемых содержаний, позволяет проводить градуировку по стандартным растворам, состав которых можно максимально приблизить к составу анализируемой пробы, что чрезвычайно важно при анализе гетерогенного сырья и отсутствии стандартных образцов. Поскольку в процессе переведения тугоплавких проб в раствор возможны потери определяемых компонентов в виде летучих соединений, в настоящее время наиболее перспективным способом прободготовки является микроволновое растворение проб в автоклаве с использованием кислотных реакционных смесей [9 – 11].

Цель настоящей работы — разработка методики определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Ta во вторичном сырье — вольфрамсодержащих твердых сплавах (ВСТС) — методом АЭС ИСП после переведения пробы в раствор в автоклаве в условиях микроволнового нагрева, позволяющего исключить потери летучих компонентов и повысить прецизионность, экспрессность и экономичность анализа. В качестве объекта анализа использовали вторичное сырье после регенерации металлокерамических систем на основе вольфрамсодержащих твердых сплавов трех типов (вольфрамокобальтовые, титановольфрамокобальтовые, танталтитановольфрамокобальтовые).

В работе применяли следующие реагенты: азотную, фтороводородную, соляную кислоты квалификации осч, фторид аммония, высушенный при 100 °С (осч).

Для микроволнового разложения проб использовали систему Speedwave FOUR (Berghof Products, Германия) с автоклавами типа ДАК-100 из фторопласта TFM с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 100 атм. Температуру разложения (в диапазоне 50 – 220 °С) контролировали с помощью бесконтактного ИК-датчика. Навеску измельченной пробы ВСТС (0,2500 г) помещали во фторопластовый стакан автоклава, добавляли реагенты для разложения пробы, после герметизировали автоклав предохранительной крышкой и помещали в микроволновую систему.

Таблица 1. Условия микроволновой прободготовки проб ВСТС

Условия	Шаг 1	Шаг 2
Температура, °С	170	210
Давление, атм.	60	60
Мощность, %	80	90
Время нагрева до заданной температуры, мин	2	2
Время термостатирования, мин	5	15

Определение элементов проводили с помощью ИСП-эшелле-спектрометра Optima 7300 DV (PerkinElmer, США), для анализа были выбраны стандартные условия атомизации и измерения аналитических сигналов: мощность плазмы — 1300 Вт; частота плазменного генератора — 40,68 МГц; плазмообразующий поток аргона — 15 л/мин; вспомогательный поток аргона — 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона — 0,8 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе — 1,5 мл/мин; наблюдение плазмы — аксиальное; время интеграции сигнала — авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания — 5; метод определения интенсивности спектральной линии — площадь пика по трем точкам. Использовали распылительную камеру типа Скотта из полимерного материала, устойчивого к воздействию HF, в сочетании с поперечно-поточным распылителем типа GemTips™.

При разработке методики переведения пробы в раствор особое внимание уделяли составу реакционной смеси и температурно-временному режиму нагрева в микроволновом поле. Для растворения труднорастворимых карбидов тугоплавких металлов (WC, TaC, TiC и т.д.) в состав реакционной смеси [12 – 14] рекомендуется включать следующие кислоты: HF, HNO₃ и HCl. Фтороводородная кислота в присутствии окислителя способствует переводу в раствор тугоплавких металлов и их карбидов (Ti, W и Ta), HNO₃ хорошо растворяет Fe, Co, Ni и Cu, а HCl — Cr, Zn. Для повышения безопасности работы лаборатории предложено заменить в составе смеси HF на NH₄F, который, как и кислота, за счет комплексообразующих свойств ионов F⁻ удерживает в растворе матричные компоненты, предупреждая их выпадение в осадок.

Выбор соотношения компонентов в составе реакционной смеси, обеспечивающей полное разложение всех исследуемых проб ВСТС, осуществляли экспериментально при непрерывном нагреве до температур 150, 170 и 210 °С, полноту разложения контролировали визуально. Полного количественного переведения в раствор проб ВСТС всех трех типов удалось достичь в присутствии 6 мл HCl, 2 мл HNO₃ и 1,2 г NH₄F при нагреве до 210 °С, что объясняется высоким содержанием в пробах карбидов тугоплавких металлов. Для сокращения продолжительности растворения пробы и во избежание разгерметизации автоклава вследствие бурного газообразования предложено осуществлять ступенчатый нагрев реакционной смеси вместо монотонного набора температуры до 210 °С с последующим термостатированием. Для разложения проб ВСТС оптимальным является двухстадийный нагрев (табл. 1) продолжительность разложения проб составляла 24 мин.

Аналитические линии определяемых элементов выбирали на основе литературных данных [15] и базы данных программного обеспечения спектрометра с

Таблица 2. Условия анализа проб ВСТС методом АЭС ИСП

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Возможные мешающие спектральные линии, нм	Параметры градуировочной функции $I = bC + a$		Коэффициент корреляции, r	Линейный динамический диапазон, % масс.
			b	a		
Фактор разбавления — 1:1000						
Co	228,616	W 228,590; 228,629	3646	—	0,999	1,0 – 20,0
Ti	337,279	Nb 337,256	243 700	—	0,999	1,0 – 20,0
Ta	240,063	Co 240,056; 240,084; W 240,050	4736	—	0,999	1,0 – 10,0
Ni	231,604	—	7565	—	0,999	0,05 – 20,0
Fe	259,938	—	29 860	—	0,999	0,01 – 10,0
Фактор разбавления — 1:100						
Zn	213,857	—	11 770	—	0,993	0,01 – 1,0
Cr	357,869	—	29 600	—	0,999	0,01 – 1,0
Cu	324,751	—	107 100	—	0,998	0,01 – 1,0
V	292,402	—	63 380	—	0,999	0,01 – 1,0

учетом интенсивности и отсутствия спектральных наложений (табл. 2).

Чтобы получить достоверные результаты анализа проб ВСТС, требовалось выявить источники спектральных помех и учесть связанные с этим возможные ошибки. Для оценки мешающего влияния матричных элементов на аналитические сигналы определяемых элементов анализировали одноэлементные растворы, содержащие 10 000 мкг/см³ вольфрама и 10 мкг/см³ аналита. В случае кобальта, титана и тантала концентрация аналита в растворах составляла 100 мкг/см³. Так, влияние W (228,590 нм и 228,629 нм) на определение Co (228,616 нм) оказалось незначительным из-за малой интенсивности мешающих линий, а W (240,050 нм) и Co (240,056 нм и 240,084 нм) не оказывают влияния на определение Ta (240,063 нм) при его содержании в пробе 0,10 % масс. и выше.

Обработку спектров, градуировку и учет фона осуществляли с применением программного пакета WinLab32.

Для получения градуировочных характеристик измеряли интенсивности линий определяемых элементов в 4 – 5 стандартных растворах, которые готовили из одноэлементных растворов с концентрацией 1000 мкг/см³, полученных путем растворения навесок чистых металлов в кислотах. Кроме того, стандартные

Таблица 3. Результаты проверки правильности определения компонентов твердых сплавов ($n = 5$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,78$)

Элемент	Введено, мкг/см ³	Найдено, мкг/см ³	S_r	$t_{\text{экс}}$
Co	50,0	50,4 ± 0,9	0,014	1,44
Ti	20,0	19,7 ± 0,4	0,015	2,02
Ta	50,0	50,7 ± 0,9	0,014	2,02
Ni	50,0	51,1 ± 1,2	0,019	2,54
Fe	20,0	19,8 ± 0,6	0,03	0,69
Zn	10,0	9,7 ± 0,4	0,03	2,18
Cr	10,0	10,0 ± 0,3	0,03	0,34
Cu	10,0	9,8 ± 0,2	0,02	2,09
V	10,0	9,9 ± 0,2	0,015	0,89

растворы в качестве фона содержали 10 000 мкг/см³ вольфрама и 50 000 мкг/см³ NH₄F при разбавлении пробы 1 : 100, а при разбавлении 1:1000 — 1000 и 5000 мкг/см³ соответственно. Экспериментально установлено, что при определении Ti, Fe, Co, Ni, Ta в пробах ВСТС зависимость аналитического сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:1000 ($r > 0,999$), а при определении примесей Cu, Zn — 1:100 ($r \geq 0,999$), V, Cr — 1:100 ($r \geq 0,99$) (см. табл. 2). Статистическими методами подтверждена незначимость параметра a в уравнениях градуиро-

Таблица 4. Результаты определения компонентов проб ВСТС методом АЭС ИСП ($n = 5$) и безэталонового РФА ($n = 5$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	WC-Co № 1339				WC-TiC-Co № 254				WC-TiC-TaC-Co № 786			
	АЭС ИСП		РФА		АЭС ИСП		РФА		АЭС ИСП		РФА	
	$X_{\text{ср}} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{\text{ср}} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{\text{ср}} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{\text{ср}} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{\text{ср}} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{\text{ср}} \pm \Delta$, % масс.	S_r
Co	10,3 ± 0,4	0,02	13,7 ± 0,3	0,02	7,94 ± 0,24	0,01	10,6 ± 0,1	0,02	8,93 ± 0,21	0,01	10,2 ± 0,3	0,02
Ti	—	—	—	—	1,23 ± 0,03	0,01	1,13 ± 0,02	0,01	5,87 ± 0,08	0,01	4,36 ± 0,06	0,01
Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	1,07 ± 0,07	0,02	1,90 ± 0,12	0,05
Ni	0,27 ± 0,03	0,04	0,50 ± 0,06	0,04	0,67 ± 0,03	0,02	0,54 ± 0,02	0,02	0,071 ± 0,006	0,03	0,16 ± 0,05	0,06
Fe	0,23 ± 0,02	0,04	0,38 ± 0,03	0,05	0,46 ± 0,04	0,03	0,64 ± 0,03	0,04	0,25 ± 0,04	0,05	0,44 ± 0,03	0,05
Zn	0,087 ± 0,005	0,02	0,15 ± 0,01	0,03	0,50 ± 0,01	0,02	0,37 ± 0,02	0,05	0,017 ± 0,002	0,02	0,10 ± 0,01	0,06
Cr	0,019 ± 0,003	0,06	0,054 ± 0,004	0,06	0,027 ± 0,004	0,06	0,045 ± 0,004	0,07	0,065 ± 0,007	0,07	0,088 ± 0,009	0,08
Cu	0,032 ± 0,003	0,04	<0,05	—	0,16 ± 0,02	0,02	0,41 ± 0,02	0,02	0,017 ± 0,003	0,07	<0,05	—
V	0,021 ± 0,002	0,03	<0,05	—	0,023 ± 0,002	0,02	0,051 ± 0,005	0,08	0,022 ± 0,002	0,03	0,15 ± 0,09	0,08

вочных характеристик для определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Ta.

Правильность определения элементов в ВСТС проверяли с помощью метода «введено – найдено», а также путем варьирования навески проб (табл. 3). Раствор сравнения готовили путем растворения чистого карбида вольфрама в условиях микроволнового нагрева с добавками растворов чистых металлов. Сопоставление рассчитанных значений критерия Стьюдента $t_{\text{эксп}}$ с $t_{\text{табл}} = 2,78$ указывает на отсутствие систематической погрешности.

Разработанная методика была применена для анализа реальных производственных образцов ВСТС (табл. 4), предоставленных ООО «Вириал» (Россия). Результаты анализа по разработанной методике сопоставлены с данными РФА по ГОСТ 28817 для анализа готовой продукции, полученными с использованием спектрометра «Спектросан Макс-GV» (НПО «Спектрон», Россия). Вследствие отсутствия стандартных образцов вторичного сырья был применен безэталоновый метод (или метод фундаментальных параметров) [16, 17].

Как видно из приведенных в табл. 4 результатов, разработанная методика определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Ta в пробах ВСТС после микроволновой пробоподготовки методом АЭС ИСП характеризуется хорошей воспроизводимостью и может быть рекомендована для анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья при производстве твердых сплавов. Поскольку рентгенофлуоресцентный метод предназначен для анализа твердых спеченных сплавов с определением только титана, тантала, кобальта, ниобия, вольфрама и железа, а не для анализа вторичного сырья на более широкий круг содержащихся в нем элементов, при определении некоторых металлов, например, Cr, V, Cu и Ni, наблюдаются завышенные результаты, что может быть следствием систематической погрешности из-за межэлементного влияния, устранить которое без использования адекватных стандартных образцов или дополнительной математической коррекции в данном случае не удастся. Следовательно, метод РФА не может быть рекомендован для контроля химического состава вольфрамсодержащего сырья, тогда как использование разработанной АЭС ИСП методики позволяет определять состав ВСТС с высокими воспроизводимостью и правильностью.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Панов В. С., Чувиллин А. М., Фальковский В. А.** Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учебное пособие для вузов. — М.: МИСИС, 2004. С. 7, 8, 14, 15.
2. **Клячко Л. И., Лейтман М. С.** Лом вольфрама: технология вторичной переработки и российский рынок / Цветные металлы. 2005. № 3. С. 101 – 104.
3. ГОСТ 28817–90. Сплавы твердые спеченные. Рентгенофлуоресцентный метод определения металлов. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 13 с.
4. ГОСТ 25599.3–83. Сплавы твердые спеченные. Метод определения титана. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 6 с.
5. ГОСТ 25599.4–83. Сплавы твердые спеченные. Метод определения кобальта. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 6 с.
6. ISO 7627-1:1983. Hardmetals. Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry. Part 1. General requirements.
7. **Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б., Лолейт С. И.** Возвратное металлосодержащее сырье — общая характеристика и классификация для целей сертификации (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 6. С. 70 – 80.
8. **Карпов Ю. А., Барановская В. Б., Лолейт С. И., Беляев В. Н.** Аналитический контроль вторичного металлосодержащего сырья / Цветные металлы. 2015. № 12. С. 36 – 41.
9. **Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б.** Современные методы пробоподготовки возвратного металлосодержащего сырья (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 3. С. 5 – 12.
10. **Кубракова И. В.** Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 327 – 340.
11. **Карпов Ю. А., Савостин А. П.** Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. С. 123 – 126.
12. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 402 с.
13. **Piippanen T., Jaayinen J., Tummavuori J.** The analysis of chromium, cobalt, iron, nickel, niobium, tantalum, titanium and zinc in cemented tungsten carbides with cobalt as a binder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Fresenius J. Anal. Chem. 1997. Vol. 357. P. 405 – 410.
14. **Archer M., McCrindle R. I., Rohwer E. R.** Analysis of cobalt, tantalum, titanium, vanadium, and chromium in tungsten carbides by inductively coupled plasma — optical emission spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 2003. Vol. 18. N 12. P. 1493 – 1496.
15. **Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др.** Таблицы спектральных линий: справочник. — М.: Наука, 1977. — 800 с.
16. **Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д.** Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справ. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006, 2007. С. 622 – 630.
17. Метод фундаментальных параметров. Программное обеспечение для количественного и качественного анализа методом фундаментальных параметров. — СПб.: НПО «Спектрон», 2003. — 468 с.

REFERENCES

1. **Panov V. S., Chuvilin A. M., Fal'kovskii V. A.** Technology and properties of sintered hardmetals and their products. — Moscow: MISIS, 2004. P. 7, 8, 14, 15 [in Russian].
2. **Klyachko L. I., Leitman M. S.** Tungsten. scrap. recycling technology and Russian market / Tsvet. Met. 2005. N 3. P. 101 – 104 [in Russian].
3. State Standard GOST 28817–90. Sintered hardmetals. X-ray fluorescence method for determination of metals. — Moscow: Izd-vo standartov, 1991. — 13 p. [in Russian].
4. State Standard GOST 25599.3–83. Sintered hardmetals. Titanium determination method. — Moscow: Izd-vo standartov, 1984. — 6 p. [in Russian].
5. State Standard GOST 25599.4–83. Sintered hardmetals. Cobalt determination method. — Moscow: Izd-vo standartov, 1984. — 6 p. [in Russian].
6. ISO 7627-1:1983. Hardmetals. Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry. Part 1. General requirements.

7. **Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B., Loleit S. I.** Return metal-containing raw material: general characteristics and classification for certification purposes (summarizing article) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 6. P. 70 – 80 [in Russian].
8. **Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B., Loleit S. I., Belyaev V. N.** Analytical monitoring of metal-containing recyclable materials / *Tsvet. Met.* 2015. N 12. P. 36 – 41 [in Russian].
9. **Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Current methods of sample preparation developed for metal-containing recoverable raw (review) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 3. P. 5 – 12 [in Russian].
10. **Kubrakova I. V.** Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects of application / *Rus. Chem. Rev.* 2002. Vol. 71. N 4. P. 283 – 294.
11. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Methods of sampling and sample preparation. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. P. 123 – 126 [in Russian].
12. **Bok R.** Decomposition methods in analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1984. — 402 p. [Russian translation].
13. **Piippanen T., Jaayinen J., Tummavuori J.** The analysis of chromium, cobalt, iron, nickel, niobium, tantalum, titanium and zinc in cemented tungsten carbides with cobalt as a binder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. Vol. 357. P. 405 – 410.
14. **Archer M., McCrindle R. I., Rohwer E. R.** Analysis of cobalt, tantalum, titanium, vanadium, and chromium in tungsten carbides by inductively coupled plasma — optical emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18. N 12. P. 1493 – 1496.
15. **Zaidel' A. N., Prokof'ev V. K., Raiskii S. M., et al.** Tables of spectral lines. — Moscow: Nauka, 1977. — 800 p. [in Russian].
16. **Mosichev V. I., Nikolaev G. I., Kalinin B. D.** Metals and alloys: Investigation and analysis. Atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analysis. — St. Petersburg: NPO «Professional», 2006, 2007. P. 622 – 630 [in Russian].
17. **Method of fundamental parameters.** Software for qualitative and quantitative analysis by this method. — St. Petersburg: NPO «Spektron», 2003. — 468 p. [in Russian].