

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ОН-ЛАЙН

В.Копачевский, Д.Клемято, В.Бойков, к.ф.-м.н., Л.Боброва, М.Кривошеева

ООО "СОЛ инструментс"

sales@solartii.com

Контроль элементного состава веществ и материалов в режиме реального времени на движущейся конвейерной ленте представляет огромный интерес с точки зрения получения информации для он-лайн управления технологическими процессами, сортировки продукции или исходных компонентов, контроля качества сырья и готовой продукции. Авторы рассматривают полностью автоматизированный лазерный анализатор элементного состава. Система может быть использована для контроля химического состава минеральных удобрений, угля, руды, кварцевого песка, глины, цемента, металлов, сплавов и многих других проб. Благодаря экономической эффективности применения анализатора в некоторых случаях удается достичь его полной окупаемости в течение нескольких месяцев. Один из примеров быстрой окупаемости – контроль содержания КСl в галургических калийных удобрениях. Уменьшение содержания КСl над номинальным значением в готовой продукции с 0,50 до 0,20% позволяет окупить систему контроля за шесть месяцев.

ОПИСАНИЕ АНАЛИЗАТОРА

В предлагаемой системе используется современная LIBS-технология. Сегодня этот метод широко применяется в лабораторном, дистанционном анализе и анализе в режиме реального времени. LIBS-метод основан на поглощении поверхностью образца короткого и мощного импульса лазера, который удаляет небольшое количество материала и образует в приповерхностной зоне горячую светящуюся плазму. Излучение каждого элемента уникально и является своего рода его "отпечатком пальца", а интенсивность излучения всегда связана с концентрацией элемента в пробе. Свечение плазмы образца анализируют с помощью спектрометра, который выделяет и регистрирует спектральные линии и их интенсивность, что позволяет определить элементный

состав образца и концентрацию входящих в него элементов [1].

Источник возбуждения спектра – двухимпульсный Nd:YAG-лазер LF-121LEA SOL instruments, который генерирует лазерные импульсы длительностью 10 нс при длине волны 1064 нм. Каждый импульс имеет энергию порядка десятков миллиджоулей, что соответствует пиковой импульсной мощности в несколько мегаватт. Экспериментально установлено, что при воздействии на пробу двух последовательных лазерных импульсов с задержкой по времени, не превышающей время жизни плазмы, обеспечивается существенный рост интенсивности и стабильности спектральных линий в сравнении с одноимпульсным режимом возбуждения. Этот эффект заметно снижает предел обнаружения элементов, повышает точ-

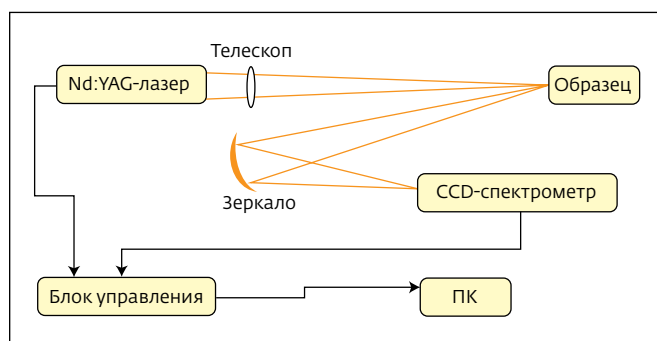


Рис.1. Схема установки для проведения анализов методом LIBS

ность измерений, расширяет аналитические возможности за счет линий с высокой энергией возбуждения (2-й, 3-й, 4-й степеней ионизации).

Излучение плазмы, образующейся у поверхности образца, с помощью оптической системы проецируется в CCD-спектрометр SOL instruments с цифровой камерой регистрации HS 103H-LEA для диапазона длин волн 190–800 нм. Схема установки показана на рис.1. Система располагается над конвейерной лентой с исследуемым материалом, обеспечивая полностью автоматизированные измерения в режиме он-лайн. Быстродействие системы позволяет реально проводить 20–50 изм./с (определяется используемым лазером) при изменении уровня анализируемой пробы на ленте конвейера до 350 мм (± 175 мм от среднего уровня). В этом случае изменение положения светящейся плазмы в пространстве не приводит к существенным изменениям количества света, собранного от импульса к импульсу. Система оснащена уникальным герметичным термостабилизированным боксом для защиты от внешнего воздействия, стабильность температуры внутри бокса $\pm 0,5^\circ\text{C}$ при изменении температуры внешней среды от -40 до 50°C . Оптические поверхности защищены системой "воздушный клин" и оснащены автоматической системой очистки.

Лазер работает в режиме с частотой 20 Гц и изменении энергии импульса от 20 до 150 мДж, что обеспечивает высокое соотношение сигнал/шум как в усредненных спектрах, полученных от большого числа импульсов (до 20000), так и в спектрах от одиночных импульсов (рис.2) для любых объектов.

Программное обеспечение автоматически анализирует полученные спектры и сразу классифицирует материал пробы. Данные передаются в АСУ (автоматизированная система управления), протоколируются и архивируются.

Для калибровки системы использовали Государственные стандартные образцы (ГСО) и образцы состава исследуемых материалов, аттестованные с помощью лабораторного анализатора элементного состава LEA-S500 SOL instruments [2–8]. Разработка собственной базы калибровочных образцов, перекрывающих полностью технологические пределы содержания элементов в пробах, по сути, является краеугольным камнем постоянной долговременной точной работы системы он-лайн. Без такой базы пользователю в процессе эксплуатации сложно оценить правильность работы системы, самостоятельно провести рекалибровку системы, перестроить систему в случае необходимости.

Калибровку анализатора проводили в два этапа. На первом этапе, в лабораторных условиях, для создания эффекта движущейся пробы использовали вращающийся диск, разбитый на сектора. Сектора наполняли стандартными образцами, обеспечивающими калибровку по заданным элементам в заданном диапазоне. На втором этапе сопоставляли результаты усредненного лабораторного анализа, полученные с помощью лабораторного анализатора элементного состава LEA-S500 SOL instruments, с результатами анализа в режиме реального времени. Нужно отметить, что на этом этапе необходимо проводить до 200 лабораторных анализов в сутки с интервалом 7–15 мин, что невозможно сделать с помощью каких-либо альтернативных методов.

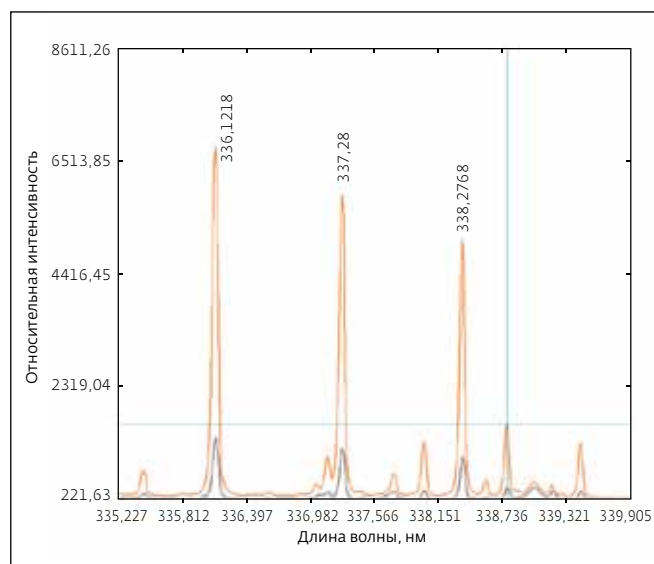


Рис.2. Фрагмент спектров кварцевых песков с содержанием TiO_2 (0,029% – серый, 0,168% – оранжевый), полученных при возбуждении одиночным лазерным импульсом

Таблица 1. Результаты измерений для СОП 1

Рабочие дни	Компонент	Аттестованное значение М. Д., %	Результаты измерений за 5 с, %	Результаты измерений за 60 с, %	Результаты измерений за 3 мин, %	Результаты измерений за 5 мин, %	Результаты измерений за 15 мин, %	Лабораторный анализ, LEA-S500, %
1	KCl	98,93	99	98,89	98,94	98,91	98,91	98,91
	NaCl	0,97	0,91	0,99	0,96	0,99	0,98	0,98
	Соли Ca ₂ ⁺	0,06	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06
	Соли Mg ₂ ⁺	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
2	KCl	98,93	99	98,89	98,94	98,91	98,91	98,91
	NaCl	0,97	0,91	0,99	0,96	0,99	0,98	0,98
	Соли Ca ₂ ⁺	0,06	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06
	Соли Mg ₂ ⁺	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
3	KCl	98,93	99	98,89	98,94	98,91	98,91	98,91
	NaCl	0,97	0,91	0,99	0,96	0,99	0,98	0,98
	Соли Ca ₂ ⁺	0,06	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06
	Соли Mg ₂ ⁺	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
4	KCl	98,93	99	98,89	98,94	98,91	98,91	98,91
	NaCl	0,97	0,91	0,99	0,96	0,99	0,98	0,98
	Соли Ca ₂ ⁺	0,06	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06
	Соли Mg ₂ ⁺	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
5	KCl	98,93	99	98,89	98,94	98,91	98,91	98,91
	NaCl	0,97	0,91	0,99	0,96	0,99	0,98	0,98
	Соли Ca ₂ ⁺	0,06	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06
	Соли Mg ₂ ⁺	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
Среднее, %	KCl	98,93	99	98,89	98,94	98,91	98,91	98,91
	NaCl	0,97	0,91	0,99	0,96	0,99	0,98	0,98
	Соли Ca ₂ ⁺	0,06	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06
	Соли Mg ₂ ⁺	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
Относительное стандартное отклонение, %	KCl	98,93	99	98,89	98,94	98,91	98,91	98,91
	NaCl	0,97	0,91	0,99	0,96	0,99	0,98	0,98
	Соли Ca ₂ ⁺	0,06	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06
	Соли Mg ₂ ⁺	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05

* Относительная погрешность аттестованного значения СОП.

Следующая важная задача - изучение корреляции между поверхностным анализом в режиме реального времени (исследуется только несколько микрон внешней поверхности пробы) и лабораторным анализом этой пробы после гомогенизации. Данные исследования также проводили на лабораторном LIBS-анализаторе LEA-S500 SOL instruments. При этом речь идет о реаль-

ных пробах пользователя. Именно они требуют детального изучения для оценки возможности применимости системы для каждого типа проб. На рис.3 приведены возможные распределения анализируемого элемента в частицах материалов природного происхождения.

Анализ в режиме реального времени возможен во всех случаях, кроме случая г (см. рис.3).

Таблица 2. Результаты измерений для СОП 2

Рабочие дни	Компонент	Аттестованное значение М. Д., %	Результаты измерений за 5 с, %	Результаты измерений за 60 с, %	Результаты измерений за 3 мин, %	Результаты измерений за 5 мин, %	Результаты измерений за 15 мин, %	Лабораторный анализ, LEA-S500, %
1	KCl	98,07	97,95	98,17	98,01	98,15	98,07	98,06
	NaCl	1,51	1,61	1,4	1,6	1,43	1,51	1,51
	Соли Ca ₂ ⁺	0,17	0,19	0,16	0,15	0,17	0,16	0,18
	Соли Mg ₂ ⁺	0,19	0,18	0,2	0,17	0,19	0,19	0,18
2	KCl	98,07	97,79	98,05	97,95	98,08	98,11	98,1
	NaCl	1,51	1,81	1,51	1,63	1,49	1,49	1,5
	Соли Ca ₂ ⁺	0,17	0,14	0,19	0,17	0,19	0,16	0,16
	Соли Mg ₂ ⁺	0,19	0,2	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18
3	KCl	98,07	98,29	98,01	98,16	97,99	97,95	97,94
	NaCl	1,51	1,28	1,55	1,42	1,58	1,64	1,62
	Соли Ca ₂ ⁺	0,17	0,2	0,17	0,17	0,16	0,16	0,17
	Соли Mg ₂ ⁺	0,19	0,17	0,2	0,18	0,2	0,19	0,2
4	KCl	98,07	98,29	98,09	98,04	97,97	98,09	98,14
	NaCl	1,51	1,28	1,49	1,54	1,61	1,51	1,41
	Соли Ca ₂ ⁺	0,17	0,15	0,18	0,18	0,17	0,16	0,18
	Соли Mg ₂ ⁺	0,19	0,21	0,17	0,18	0,18	0,18	0,2
5	KCl	98,07	98,39	98,18	97,97	98,01	98,05	98,09
	NaCl	1,51	1,16	1,36	1,62	1,55	1,54	1,46
	Соли Ca ₂ ⁺	0,17	0,16	0,19	0,17	0,18	0,15	0,18
	Соли Mg ₂ ⁺	0,19	0,23	0,2	0,17	0,2	0,2	0,2
Среднее, %	KCl	98,07	98,14	98,1	98,03	98,04	98,05	98,07
	NaCl	1,51	1,43	1,46	1,56	1,53	1,54	1,5
	Соли Ca ₂ ⁺	0,17	0,17	0,18	0,17	0,17	0,16	0,17
	Соли Mg ₂ ⁺	0,19	0,2	0,19	0,18	0,19	0,19	0,19
Относительное стандартное отклонение, %	KCl	0,07*	0,26	0,076	0,085	0,074	0,063	0,079
	NaCl	3,4*	17,9	5,2	5,6	4,9	3,9	5,2
	Соли Ca ₂ ⁺	6,0*	15,2	6,7	5,7	5,3	3,3	6,3
	Соли Mg ₂ ⁺	6,5*	12,8	6,1	4,3	6,1	5,1	6,3

* Относительная погрешность аттестованного значения СОП.

При сопоставлении результатов анализа он-лайн с результатами, полученными на стационарном анализаторе (с гомогенизацией), следует ожидать их совпадения только в случае д. В случае а относительный аналитический сигнал определяемого элемента он-лайн будет завышен, а в случае б – занижен по сравнению с лабораторным. Наиболее приемлем при необходимости определения малых

концентраций определяемого элемента в режиме реального времени случай, приведенный на рис.3в.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Галургические калийные соли

Скорость перемещения пробы – 0,6–2,0 м/с. Для калировки использовали семь аттестованных образцов сравнения. Проверку метрологических

Таблица 3. Результаты измерений для СОП 3

Рабочие дни	Компонент	Аттестованное значение М. Д., %	Результаты измерений за 5 с, %	Результаты измерений за 60 с, %	Результаты измерений за 3 мин, %	Результаты измерений за 5 мин, %	Результаты измерений за 15 мин, %	Лабораторный анализ, LEA-S500, %
1	KCl	97,22	97,49	97,29	97,1	97,3	97,24	97,4
	NaCl	2,05	1,94	1,99	2,17	1,94	2,03	1,84
	Соли Ca ₂ ⁺	0,27	0,18	0,25	0,25	0,29	0,29	0,25
	Соли Mg ₂ ⁺	0,32	0,25	0,33	0,34	0,33	0,31	0,36
2	KCl	97,22	97,03	97,36	97,35	97	97,06	97,17
	NaCl	2,05	2,22	1,95	1,91	2,25	2,22	2,17
	Соли Ca ₂ ⁺	0,27	0,2	0,25	0,28	0,28	0,26	0,24
	Соли Mg ₂ ⁺	0,32	0,4	0,3	0,32	0,33	0,32	0,28
3	KCl	97,22	96,93	97,06	97,24	97,24	97,21	97,22
	NaCl	2,05	2,32	2,25	2,02	2,03	2,07	2,05
	Соли Ca ₂ ⁺	0,27	0,29	0,26	0,25	0,25	0,28	0,3
	Соли Mg ₂ ⁺	0,32	0,34	0,3	0,34	0,34	0,31	0,3
4	KCl	97,22	97,56	97,34	97,06	97,24	97,28	97,19
	NaCl	2,05	1,72	1,88	2,2	2,08	1,99	2,11
	Соли Ca ₂ ⁺	0,27	0,26	0,3	0,3	0,25	0,26	0,29
	Соли Mg ₂ ⁺	0,32	0,32	0,35	0,3	0,3	0,33	0,28
5	KCl	97,22	96,71	97,26	97,19	97,13	97,27	97,16
	NaCl	2,05	2,56	1,99	2,05	2,14	2,02	2,13
	Соли Ca ₂ ⁺	0,27	0,29	0,28	0,29	0,25	0,26	0,26
	Соли Mg ₂ ⁺	0,32	0,31	0,33	0,34	0,34	0,32	0,31
Среднее, %	KCl	97,22	97,14	97,26	97,19	97,18	97,21	97,23
	NaCl	2,05	2,15	2,01	2,07	2,09	2,06	2,06
	Соли Ca ₂ ⁺	0,27	0,24	0,27	0,27	0,26	0,27	0,27
	Соли Mg ₂ ⁺	0,32	0,32	0,32	0,33	0,33	0,32	0,31
Относительное стандартное отклонение, %	KCl	0,07*	0,38	0,12	0,12	0,12	0,09	0,1
	NaCl	3,5*	15,9	6,8	5,6	5,7	4,4	6,3
	Соли Ca ₂ ⁺	5,5*	17,7	7,3	7,1	6,3	4,9	10,1
	Соли Mg ₂ ⁺	5,2*	17	6,7	5,2	5,9	3,5	10,5

*Относительная погрешность аттестованного значения СОП.

характеристик проводили по комплекту из трех СОП (стандартных образцов предприятия), аттестованных в разных лабораториях, различными методами. В табл.1-3 представлены результаты измерения трех СОП за разные отрезки времени.

Оценку результатов проводили при усреднении данных за 5 и 60 с, 3, 5 и 15 мин. Соответственно, за эти отрезки времени делали 100, 1200,

3600, 6000, 18000 измерений. Измерения проводили в течение пяти рабочих дней.

Стандартное отклонение результатов измерений в режиме реального времени при усреднении данных за время более 60 с сравнимо с погрешностью аттестованного значения СОП. При усреднении результатов измерений за 15 мин по данной метрологической характеристике система не

Таблица 4. Результаты измерения оксидов в СОП

Рабочие дни	Оксид	Аттестованное значение М. Д., %	Измеренное значение М. Д., % за 7 мин	Лабораторный анализ, LEA-S500
1	Fe ₂ O ₃	0,027	0,026	0,028
	Al ₂ O ₃	0,14	0,14	0,146
	CaO	0,013	0,014	0,012
	MgO	0,01	0,011	0,009
	MnO ₂	0,007	0,007	0,007
	TiO ₂	0,02	0,021	0,019
	SiO ₂	99,75	99,74	99,76
2	Fe ₂ O ₃	0,027	0,0259	0,027
	Al ₂ O ₃	0,14	0,13	0,137
	CaO	0,013	0,015	0,014
	MgO	0,01	0,012	0,010
	MnO ₂	0,007	0,008	0,009
	TiO ₂	0,02	0,022	0,019
	SiO ₂	99,75	99,65	99,77
3	Fe ₂ O ₃	0,027	0,0275	0,028
	Al ₂ O ₃	0,14	0,11	0,127
	CaO	0,013	0,016	0,014
	MgO	0,01	0,012	0,009
	MnO ₂	0,007	0,008	0,007
	SiO ₂	0,02	0,02	0,018
	SiO ₂	99,75	99,80	99,78
4	Fe ₂ O ₃	0,027	0,026	0,027
	Al ₂ O ₃	0,14	0,100	0,141
	CaO	0,013	0,013	0,013
	MgO	0,01	0,01	0,010
	MnO ₂	0,007	0,008	0,007
	TiO ₂	0,02	0,024	0,021
	SiO ₂	99,75	99,82	99,76
5	Fe ₂ O ₃	0,027	0,0283	0,026
	Al ₂ O ₃	0,14	0,12	0,124
	CaO	0,013	0,012	0,011
	MgO	0,01	0,012	0,008
	MnO ₂	0,007	0,008	0,006
	TiO ₂	0,02	0,019	0,015
	SiO ₂	99,75	99,70	99,79

*Относительная погрешность аттестованного значения СОП.

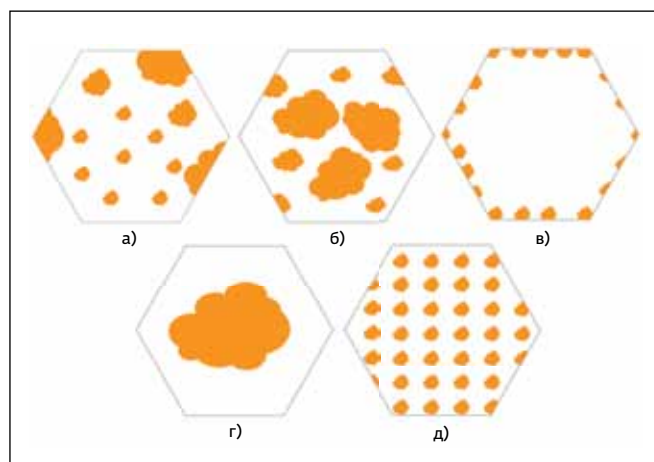


Рис.3. Распределения анализируемого элемента в частицах материалов природного происхождения: а – анализируемый элемент локализуется преимущественно на поверхности; б – анализируемый элемент локализуется преимущественно в глубине; в – анализируемый элемент расположен на поверхности; г – анализируемый элемент находится в глубине; д – анализируемый элемент распределен равномерно на поверхности и по объему

уступает результатам анализа на стационарном приборе LEA-S500 SOL instruments.

Кварцевые пески обогащенные

На рис.4 приведен калибровочный график для определения Fe₂O₃ в кварцевом песке. Погрешность измерения массовой доли оксида железа не превышала 5% при усреднении данных, полученных за 7 мин. За это время получали 8400 регистраций спектров. Скорость перемещения кварцевого песка составляла 2 м/с. Для калибровки системы использовали 11 аттестованных образцов сравнения (СОП).

В табл.4 представлены результаты измерения массовых долей оксидов ключевых элементов СОП кварцевого песка. Измерения проводились пять дней подряд. Концентрации оксидов, полученные на стационарном приборе LEA-S500 и измеренные в режиме реального времени, имеют близкие значения и соответствуют аттестованным данным СОП. Результаты измерений, полученные в различные дни, имеют незначительные расхождения, допустимые для данного вида продукции.

На основе проведенных исследований сделаны выводы о преимуществах лазерной системы, работающей в режиме реального времени. Перечислим эти преимущества:

- управление технологическим процессом на основе он-лайн данных о составе сырья;

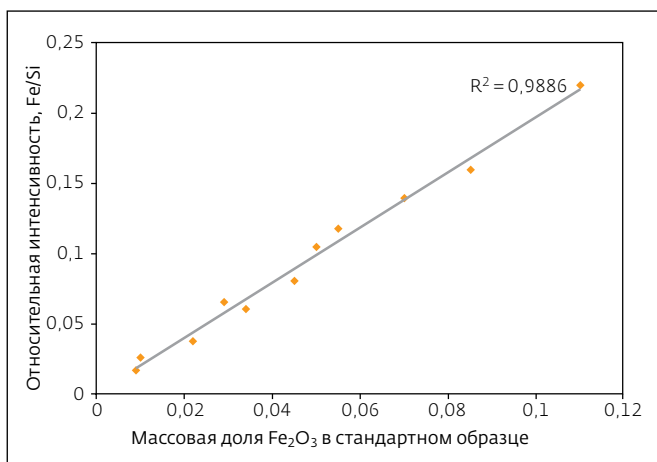


Рис.4. Калибровочная кривая для определения Fe₂O₃ в кварцевом песке

- улучшение качества готовой продукции в результате стабилизации состава сырьевого материала;
- 100%-ный контроль готовой продукции, возможность тонкой сортировки;
- для проведения многоэлементного химического анализа не требуется отбор и подготовка проб к анализу;
- анализ любых материалов в неблагоприятных

условиях;

- анализ в любых отраслях промышленности, использующих конвейерные ленты: добыча и обогащение железных и цветных руд, калийных удобрений, фосфатов, цемента, угля и др., входной/выходной контроль на складах черных и цветных металлов;
- низкие эксплуатационные расходы;
- быстрая окупаемость;
- абсолютная безопасность для персонала и окружающей среды;
- высокая точность, чувствительность и низкие пределы обнаружения;
- одновременный многоэлементный анализ, в том числе на легкие элементы (H, He, Li, Be, B, C, Na, Mg, Al, Si и др.).

Многоэлементный анализ не только дает быструю оценку элементного состава образца, но, что более важно, при анализе в режиме реального времени позволяет провести экспрессную классификацию материала. Это делает LIBS-системы идеальными устройствами для сортировки, контроля качества и автоматического управления технологическим процессом.

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



Цена: 760 р.

ЛАЗЕРЫ. ИСПОЛНЕНИЕ, УПРАВЛЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ

Айхлер Ю., Айхлер Г.И.

Техносфера, 2012. – 496с. ISBN 978-5-94836-309-7

Перевод нового (7-го) издания базового учебника издательства "Шпрингер" по основам лазерной оптики содержит новейшие сведения о высокомоощных диодных и твердотельных лазерах для ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучений, рассмотрены волоконные лазеры, ультракороткие световые импульсы, рентгеновские лучи и световые импульсы от лазеров на свободных электронах, а также их применение в медицинской диагностике и биофотонике.

В книге затрагиваются следующие вопросы: функции, типы и свойства лазерного излучения, типы лазеров, оптические компоненты и управление лазерным излучением, применение лазеров в технологии обработки материалов, медицине, измерениях и передаче данных.

Простота и доступность изложения делает книгу прекрасным пособием не только для специалистов, но и для студентов и преподавателей профильных вузов.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319 Москва, а/я 594; ☎ (495) 956-3346, 234-0110; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru

Анализ в режиме реального времени основан на серии измерений и статистической обработке, что позволяет за счет большого количества измерений нивелировать случайные факторы анализа.

Система полностью безопасна для обслуживающего персонала, позволяет работать 24 ч семь дней в неделю в автоматическом режиме в тяжелых условиях, обслуживание системы легкое и недорогое. Срок службы – не менее 10 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кремерс Д., Радзиемски Л.** Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009.
2. **Копачевский В.** LEA-S500 – универсальная мини-лаборатория контроля качества продукции. – Аналитика, 2012, №2, с.12–19.
3. **Копачевский В., Кривошеева М., Клемято Д.** Определение химического состава материалов лазерным анализатором LEA-S500. – Фотоника, 2007, №3, с.6–10.
4. **Копачевский В., Клемято Д., Бойков В., Кривошеева М., Боброва Л.** Новые методики анализа материалов на анализаторе LEA-S500. – Новые огнеупоры, 2009, №4, с.136–140.
5. **Копачевский В., Клемято Д., Бойков В., Кривошеева М., Боброва Л.** Быстрый высокоточный анализ химического состава силикатных стекол и компонентов для их производства на анализаторе элементного состава LEA-S500. – Glass Russia, февраль, 2012.
6. **Karachevski V., Klemiata D., Baikou U., Krivosheeva M., Bobrova L.** Chemical Analysis of Potassium Chloride by Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy using LEA S500 Elemental Analyzer, 6 th EMSLIBS11-15 September 2011, Poster-108. p.194.
7. **Копачевский В., Кривошеева М., Боброва Л., Клемято Д., Бойков В.** Анализ чистых материалов на лазерном анализаторе элементного состава LEA-S500. – Аналитика, 2012, №5, с.54–62.
8. **Копачевский В., Клемято Д., Бойков В., Боброва Л., Кривошеева М.** Анализ химического состава стекол, керамики и кристаллов. – Glass Russia, март, 2013.