

انحلال تيتانات الديسبروزيوم في مصهورة أكاسيد البزموت والبور

الدكتور محمد معروف*

(قبل للنشر في 2003/8/27)

□ الملخص □

تمت دراسة القوانين الحركية لعملية انحلال تيتانات الديسبروزيوم في مصهورات أكاسيد بزموت-بور بطريقة القرص الدوار. قمنا في هذه الدراسة بتحديد مجال نظام الانتشار، كما حددنا عوامل الانتشار التي تصف عملية انتقال التيتانيوم والديسبروزيوم من الطور الصلب إلى المصهورة. استخدمت طرائق التحليل الآلي لتحديد التيتانيوم والديسبروزيوم في تيتانات الديسبروزيوم الداخلة في تركيب العينات الزجاجية القياسية المستخدمة كعينات مقارنة ولتأكيد صحة التقنية التي استخدمت في عملية تصنيع هذه العينات. بينت الدراسة التحليلية باستخدام طرائق انبعاث وفلورة أشعة رونتجن من أجل تحليل العناصر المشار إليها في العينات القياسية بأن خطأ نتائج التحليل لا يزيد عن 0.05 ضمن حيز واسع لمحتوى هذه العناصر.

*أستاذ مساعد في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-اللاذقية-سوريا.

Dissolution Process of Dysprosium Titans In The Bismuth-Boron Oxides Fuse

Dr. Mohammad Ma'rouf*

(Accepted 27/8/2003)

□ ABSTRACT □

A study of the kinetic laws of the dissolution of dysprosium titans in bismuth-boron oxides fuses was carried out with rotary disc. In this study, the field of diffusion system was defined. Parameters of diffusion, which describe the process of transformation of titanium and dysprosium from the solid phase to the fuse, were also defined.

Mechanical analysis methods were used to define the titanium and the dysprosium in the dysprosium titans included in the composition of the standard glass samples used as comparative samples, and to confirm the correctness of the technique used in the manufacturing process of these samples. The analytical study using luminescence and fluorescence of Roentgen rays to define the above-mentioned elements in the standard samples has shown that the error in the results of the analysis is not more than 0,05 within a wide range of the content of these elements.

*Associate Professor -Chemistry Department-Faculty of Sciences Tishree University-Lattakia-SYRIA

مقدمة :

يتطلب تطوير العلم والتقانة الحديثة تكنولوجيا كاملة للحصول على مركبات ذات خصائص فيزيائية محددة. ينتسب إلى عدد كبير من هذه المركبات، المواد التي تحتوي في تركيبها على أكاسيد للعناصر الترابية النادرة (SS)، وبصورة خاصة تيتانات ديسبروزيوم. تعتبر مشكلة التحليل العنصري لهذه المواد المصنعة واحدة من المشاكل الأساسية التي يجب حلها، والتي تمثل حاجة ماسة لتأمين الصفات المطلوبة لهذه المواد. تتحصر صعوبة هذه المسألة في كون هذه المركبات كثيرة المكونات، وغالباً مايكون من الصعوبة بمكان الحصول على نتائج مرضية عن تركيبها، بسبب تأثير العناصر المحتواة فيها، على قيمة إشارة التحليل، التي تظهر عند استخدام طريقة ما من طرائق التحليل.

تتميز طرائق التحديد الكيمائية لعناصر اللانثانيدات، بأنها محدودة، بسبب التقارب بين خصائص التحليل والسلوك لهذه العناصر، لذا فالأكثر تطوراً من بين طرائق التحليل الفيزيائية والفيزيائية-الكيميائية والأكثر شمولية هي طرائق التحليل بالانبعاث الضوئي وبفلورة أشعة رونتجن (XRF). فالانبعاث الضوئي التي يتطلب تحضير عينات مقارنة، تسمح بإنشاء منحنى قياسي للإشارة التحليلية للتحقق من صحة ودقة النتائج. نذكر من الأساليب المتبعة للحصول على عينات المقارنة، الضغط، التزجج وغيرها من الأساليب الأخرى. لكن مما لا شك فيه أن طريقة التزجج هي الطريقة التي تستطيع تأمين درجة عالية من التجانس المتمثل بتوزع العناصر داخل حجم العينة، ومن ثم الحصول على عينات المقارنة القياسية ذات المظهر الزجاجي في طرائق التحليل الطيفية [1] .

يعد المزيج (MATRIX) المكون للزجاج والذي يهدف إلى تحضير عينات المقارنة الزجاجية عند إجراء تحاليل الانبعاث وفلورة أشعة رونتجن هو المزيج الذي يقوم على أساس أكاسيد البزموت (III) والبور، الذي يسمح بالحصول على عينات مقارنة متماثلة ومتجانسة (SE) التي تتميز بمقاومة ميكانيكية عالية وثباتية كبيرة أمام العوامل الخارجية [1,2].

تبين عند تحديد تركيز العناصر الترابية النادرة والعناصر الأخرى، باستخدام تقانة XRF بأن إضافة كمية كبيرة من البزموت إلى مكونات العينات الزجاجية ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) لا تؤثر على خط الإشعاع الثاني للعناصر المراد تحديد تركيزها كما أنه بالإضافة لذلك يكون خط الإشعاع الثاني للبزموت كبيراً من ناحية الكمية ويفوق المجال الموجي المحدد، وأن محتواه في عينات المقارنة الزجاجية هو (70%) دوماً. وهذا ما يعطي إمكانية استخدام الخط الإشعاعي الثاني للبزموت بصفة معيار داخلي، لكن عملية اصطناع العينات الزجاجية، التي تحتوي على العناصر الترابية النادرة لم تدرس بصورة كافية حتى تاريخه. يعود هذا بالدرجة الأولى إلى دراسة آلية انحلال المركبات الأكسيدية في مصهورات البزموت - بوراتية.

الهدف من البحث:

يهدف عملنا الحالي إلى إيجاد طريقة للحصول على عينات مقارنة زجاجية المظهر لتحديد التيتانيوم والديسبروزيوم داخل التركيب ($\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)، مع الاهتمام بدراسة حركية انحلال هذا المركب الأكسدي في المزيج المشكل للزجاج بطريقة القرص الدوار.

طريقة البحث:

تمثلت المادة الأولية للدراسة، في المركب ($Dy_2O_3-TiO_2$) الذي تم تصنيعه بطريقة اصطناع الأطوار الصلبة. فمن أجل ذلك، عرّض مزيج أكاسيد الديسبروزيوم والتيتانيوم بصورة أولية لضغط مناسب، ومن ثم أدلي به إلى فرن كهربائي باستخدام أداة خاصة عند درجة حرارة $k 1373$ لمدة 72 ساعة. أنهيت عملية الاصطناع بالاعتماد على معطيات التحليل الطوري لإنعراج أشعة رونتجن (XRD)، وكانت العينات التي تم الحصول عليها كثيفة ومتجانسة لدرجة كافية.

ثبّتت هذه العينات بواسطة ماسك من الكوارتز يرتبط بذراع معدني يتصل بمحرك كهربائي، ثم أدخلت العينة إلى فرن يحوي على بوتقة من البورسلان تحتوي على مصهورة $Bi_2O_3-B_2O_3$ ثم حددت درجة الحرارة الفرن المطلوبة، وتلامست العينات السيراميكية مع سطح المصهورة وأجري تدوير العينة بسرعة دوران محددة. تمت مراقبة سرعة انحلال التيتانيوم والديسبروزيوم بالاعتماد على سرعة زيادة محتوى الديسبروزيوم والتيتانيوم في العينات الزجاجية، التي تم الحصول عليها بالتبريد المفاجئ للمصهورة بالاعتماد على طريقة التحليل بانبعثات أشعة رونتجن المتفلورة $XRFLA$.

النتائج والمناقشة:

تم تحديد زمن الانحلال تجريبياً بطريقة حسابية، بحيث لم تؤثر مرحلة الثبات على نتيجة تحديد السرعة [3]. يبين تحليل العلاقات المستحصل عليها لدرجة انحلال الديسبروزيوم والتيتانيوم (الشكل 1 -) في المزيج المشكل للزجاج بأن سرعة الانحلال من حيث القيمة هي بحدود $10^{-4} g/cm^2.s$. تتميز علاقة سرعة الانحلال بالجذر التربيعي للسرعة الزاوية، بالخطية إلى الحد الذي تكون فيه سرعة الدوران مساوية 250 دورة/دقيقة، وتظهر بعد ذلك عتبة الإشباع. يوافق الجزء الخطي من المنحني، نظام الانتشار لعملية الانحلال، ويربط هذا المجال بين سرعة الانحلال وسرعة الدوران الزاوية للقرص، وهو يتوضح ذلك من خلال معادلة ليفيتش [3]:

$$V = 0.62 \cdot D^{2/3} \cdot v^{-1/6} (C_h - C_o) \sqrt{\omega} \dots\dots(1)$$

حيث أن : D - معامل الانتشار الموافق للعنصر $cm^2 \cdot s^{-1}$
 v - معامل اللزوجة الحركية $cm^2 \cdot s^{-1}$
 C - تركيز الإشباع الموافق للعنصر في حجم المصهورة g/cm^3
 C_o - التركيز الموافق للعنصر في حجم المصهورة g/cm^3
 W - سرعة الدوران الزاوية

حيث يوضح هذا الجزء من المنحني ازدياد السرعة طرداً مع تزايد درجة الحرارة، وبلغت قيمة طاقة تنشيط عملية الانحلال المحسوبة بواسطة معادلة أرينوس من أجل ديبروزيوم المقدار $86 \pm 8 kJ \cdot mol^{-1}$ ، أما بالنسبة للتيتانيوم فهي $61 \pm 6 kJ \cdot mol^{-1}$.

استخدمت قيم معلومة لمعاملات اللزوجة الحركية لأكاسيد البزموت واليور، عند درجات حرارة موافقة وعن طريق تراكيز الإشباع للعناصر المراد تحديدها في المصهورة، والمنحنيات المستحصل عليها من (الشكل 2)، حسبت معاملات الانتشار لكل من الديسبروزيوم والتيتانيوم في المصهورة بزمو- بوراتية من خلال المعادلة (1)، فكانت القيم عند $T=1173 \text{ K}$ هي: $D_{Dy}=8.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}$ و $D_{Ti}=1.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}$ حيث أنّ العلاقة بين معامل الانتشار وبين كلّ من درجة الحرارة وطاقة التنشيط هي :

$$D = D_0 \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

تزداد قيمة معامل الانتشار عند رفع درجة الحرارة وفق القانون الأساسي لطاقة تنشيط الانتشار ΔE .

$$\Delta E_{Ti} = 63 \pm 6 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad , \quad \Delta E_{Dy} = 92 \pm 10 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad \text{حيث:}$$

حدّدت درجة تجانس عينات المقارنة القياسية على أساس القياسات المتكررة للمقدار الفيزيائي التابع لمحتوى المكون المراد تحديد تركيزه واستخدمنا قيمة الكثافة الضوئية كمقدار فيزيائي لتقدير التجانس، وتم أيضاً تحديد درجة تجانس العينات نفسها بواسطة التحليل الموضوعي لأطياف الفلورة الرونتجيني (XRFS- MA) بالاعتماد على شدات الإشعاع المميزة للديسبروزيوم (الخط - $L_{Bi}(1)$).

عولجت النتائج المترتبة عن القياس إحصائياً في عشرين نقطة مختارة لا على التعيين من العينة، وقدرتوزع أخطاء الصدفة للنتائج المستحصل عليها باستخدام معامل موافق للانحراف التربيعي الوسطي، معامل كوهرين وبارتليت [4]. وكانت القيم المحسوبة لهذه المعاملات في جميع الحالات اقل من القيمة الجدولية. هذا يعني أنه يمكن اعتبار عينات المقارنة الزجاجية المستحصل عليها هي عينات متجانسة، لذا يمكننا القول: بأن الطريقة المقترحة للاصطناع تسمح بالحصول على عينات مقارنة زجاجية متجانسة، تمتلك مقاومة ميكانيكية كبيرة وثباتية جيدة أمام العوامل الخارجية.

استخدمت خطوط البزموت كعيار داخلي عند إجراء التحليل باستخدام مطيافية الفلورة الرونتجينية، وتمت مراقبة محتواه في المزيج المشكل للزجاج بواسطة طرائق تحليل عديدة ومختلفة كالتحليل بمطيافية الفلورة لاشعة رونتجن (XRF) والتحليل بفلورة الانبعاث (KLFA).

استخدمنا أنبوب مصعده من التنغستين عند تحديد محتوى البزموت بطريقة (XRF) من أجل الحصول على إشعاع رونتجن الثاني، وقد أخذ خط البزموت $L_{\alpha 1}$ من أجل التحليل. اعتمدت طريقة الانبعاث لتعيين محتوى البزموت في العينات الزجاجية التي اعتمدت على تحديد ظاهرة الانبعاث للزجاج بزمو- بوراتي، عند تسليط أشعة UV عليها بطول موجة 350 nm في شروط درجة حرارة منخفضة (77 K) [5].

استخدمنا خط إشعاع انبعاث اعظمي $\lambda = 530 \text{ nm}$ كخط تحليلي. إذ أن وجود العنصر الثقيل (Bi) في تركيب الـ Matrix المشكل للزجاج سمح بقياس التأثير المتبادل للعناصر اعتماداً على تحديدها بطريقة XRF واستخدام خط إشعاع البزموت كعيار داخلي عند محتويات محددة لعدد كبير من العناصر الداخلة في تركيب أنظمة ومركبات أكسيدية معقدة.

لقد سمحت درجة التجانس العالية والمقاومة الميكانيكية الكبيرة والسطح الصقيل للعينات المصنعة، بقياس الإشارة التحليلية دون اللجوء إلى أية معالجة ميكانيكية ودون سحق وضغط لهذه العينات.

يبين تحليل النتائج المستحصل عليها بأن قيمة الانحراف المعياري النسبي (Sr) لا يزيد عن 0.01 عند تحديد محتوى البزموت، وقد استخدمنا أكاسيد الديسبروزيوم والتيتانيوم من أجل تحضير عينات المقارنة الزجاجية (SE) بهدف إنشاء منحنيات عيارية لتحديد العناصر باستخدام مطيافية الفلورة الرونتجية ولتحديد الديسبروزيوم والتيتانيوم بطريقة الانبعاث.

سمح تقدير الخطأ في مراحل تحضير العينات القياسية (خطأ الوزن، تغير الكتلة بعملية الانصهار) بحساب القيمة النظرية للنسبة المئوية الكتلية لكل من الديسبروزيوم والتيتانيوم في كل عينة قياسية من عينات المجموعة.

أجري تحديد العناصر الداخلة في تركيب تيتانات ديبروزيوم غير المنفردة بمطيافية الفلورة الرونتجية على جهاز طيفي رونتنج من النوع VRA-30 (صناعة ألمانية " Carl Zeiss jena)، فمن أجل توليد هذه الأشعة الأولية استخدمنا أنبوباً مصعده من الكروم وكان الكمون المطبق على الأنبوب 40kV والتيار 35 mA. استخدمنا العدادات التضاعفية والتناسيبية مبدئياً للكشف عن الأشعة بهدف التمكن من اختيار الخطوط التحليلية للعناصر المراد تحديد تركيزها.

قمنا بدراسة أطياف الفلورة الرونتجينية للزجاج بزمو- بوراتي، الذي يحتوي على الديسبروزيوم والتيتانيوم واكاسيد لعناصر أخرى منفصلة يراد تحديد تركيزها ضمن مجال للزوايا من 20-90 (الجدول-1).
اختير زمن التعريض (50 ثانية في جميع الحالات) عند إجراء القياسات الكمية، بحيث يزيد العدد الكلي للنبضات عن 1000 نبضة. وبيّن (الجدول -2) معادلات المنحنيات البيانية القياسية والخصائص الإحصائية الأساسية لتحديد تيتانات ديبروزيوم غير النقية بواسطة XRF وباستخدام عينات المقارنة الزجاجية.

الجدول (1): الخطوط التحليلية لتحديد العناصر الداخلة في تركيب تيتانات ديبروزيوم غير النقية باستخدام طريقة مطيافية الفلورة الرونتجية.

العنصر	الخط التحليلي		خط المعيار الداخلي (Bi)		البلورة المحللة
	الانتقال	20	الانتقال	20	
Dy	$L_{\beta} (1)$	73.80	$L_{\beta-1} (2)$	83.91	LIF220
Ti	$K_{\alpha} (1)$	48.43	$L_{\beta-1} (2)$	32.56	جرافيت

الجدول (2): الخصائص الإحصائية الأساسية للعينات البيانية لتحديد العناصر الداخلة في تركيب تيتانات ديبروزيوم غير النقية بطريقة مطيافية الفلورة الرونتجية.

العنصر	معادلات المنحنيات البيانية القياسية المميزة		Sr(B) 10 ²	C _{min} % Mass		
	$W E_x O_x = B \cdot I_{E/Bi} - A$					
	وجود تيتانات ديبروزيوم		إدخال أكاسيد مستقلة			
Dy	30.8 $I_{Dy/Bi}$	- 18.1	31.3 $I_{Dy/Bi}$	- 18,9	3	0.03
Ti	21.7 $I_{Ti/Bi}$	- 0.8	22.5 $I_{Ti/Bi}$	- 0.7	3	0,06

نلاحظ توافق العلاقات البيانية لتحديد تركيز العناصر (الجدول-2) المستحصل عليها باستخدام عينات المقارنة القياسية، التي تحتوي على تيتانات ديسبروزيوم مع العلاقات البيانية لعينات الأكاسيد الأولية لكل من Ti و Dy في حدود مجال الثقة.

يشير الواقع التجريبي إلى إمكانية استخدام عينات المقارنة الزجاجية التي تحتوي على المعيار الداخلي في تحديد تركيز العناصر الداخلة في تركيب المركبات الأكسيدية، بطريقة التحليل بمطيافية الفلورة الرونتجينية. لقد استخدمت طريقة الانبعاث لتحديد تركيز عناصر الترابية النادرة كطريقة بديلة لمطيافية الفلورة الرونتجينية في تحديد التشتت وتقدير خطأ تحليلها.

فمن أجل دراسة تأثير شكل الأكاسيد المضافة والمراد تحليلها على انبعاث ديسبروزيوم، صنعت سلسلة من العينات الزجاجية التي تحتوي في تركيبها على مزيج $Dy_2O_3-TiO_2$ المشكل للمادة الزجاجية $(Bi_2O_3-B_2O_3)$. ومن خلال المقارنة بين المعادلات الخاصة بالعلاقات الزجاجية التي تحتوي على تيتانات ديسبروزيوم تبين ان التوافق فيما بينها يقع ضمن مجال حد الثقة (الجدول -3). يدل ذلك على عدم تأثير تشتت الانبعاث للعناصر الأخرى الداخلة في تركيب تيتانات ديسبروزيوم في مجال التراكيز المدروسة وإمكانية استخدام طريقة لمعالجة التحليل الانبعاثي من أجل تحديد التشتت في تركيب تيتانات ديسبروزيوم مع استخدام عينات المقارنة التي تحتوي في تركيبها فقط على أكاسيد ديسبروزيوم. كما أجريت مراقبة صحة الطريقة المقترحة للتحديد الانبعاثي لمحتوى الديسبروزيوم في تيتانات ديسبروزيوم بطريقة (إدخال-استحصال) عن طريق حساب المعامل t بحيث دلت نتائج التجارب المجريّة والحسابات على عدم وجود أخطاء نظامية (الجدول-4)

الجدول (3) خصائص منحنيات المقارنة للتحليل الانبعاثي للديسبروزيوم.

مادة التحليل	معادلات الارتباط $I/I^*=A+B.w$	Sr (B) 10^2	St
Dy_2O_3	$I/I^*=0,01+3,36.w$	1,5	0,03
$Dy_2O_3-TiO_2$	$I/I^*=0,03+3,33.w$	1,7	0,07
تيتانات ديسبروزيوم	$I/I^*=0,05+3,32.w$	1,9	0,04

الجدول (4) : نتائج تحديد ديسبروزيوم بطريقة الانبعاث في أنظمة مختلفة.

مادة التحليل	الكمية المدخلة Dy_2O_3 % MASS	الكمية المستحصل عليها Dy_2O_3 % MASS	Sr	t (التجريبي)	t (الجدولية)
Dy_2O_3	0,30	$0,31 \pm 0,02$	0,025	2,84	4,60
تيتانات ديسبروزيوم	0,30	$0,29 \pm 0,02$	0,030	2,48	4,0

فمن أجل التأكد من صحة الطرائق المستخدمة لتحديد تركيز العناصر الداخلة في تركيب تيتانات ديسبروزيوم كانت قد صنعت العينات الزجاجية، التي حدد فيها الخطأ المرتكب في تحديد محتوى العناصر باستخدام جميع المراحل المتبعة لتحضير هذه العينات والتي أدخلت فيها تيتانات ديسبروزيوم معلومة التركيب.

لقد وجد أن نتائج الدراسة لتعيين محتوى ديسبروزيوم في تيتانات ديسبروزيوم الصناعية تتوافق ومحتوى الديسبروزيوم في أكسيد الديسبروزيوم داخل عينات المقارنة في حدود مجال الثقة.

(الجدول 5-): نتائج تحديد تركيز العناصر في تركيب تيتانات ديسبروزيوم الصناعية

طريقة التحليل	العنصر المراد استخدامه	الكمية المضافة % MASS للأوكسيد	Sr	
			الكمية المستحصل عليها للاوكسيد % MASS	
XRFLA	Dy	0.35	0.37 ± 0.03	0.04
XRFLA	Ti	0.076	0.073 ± 0.005	0.05
الانبعاث	Dy	0.35	0.34 ± 0.01	0.02

توضح النتائج صحة الطريقة المقترحة وإمكانية استخدام هذه الطرائق من أجل تحديد تركيز العناصر الترابية النادرة في تركيب المركبات الاكسيدية المعقدة مع استخدام عينات المقارنة القياسية الزجاجية البزمو - بوراتية.

الخلاصة

1- درست بطريقة القرص الدوار حركية انحلال تيتانات ديسبروزيوم في المزيج المشكّل للزجاج، والذي يحتوي أكاسيد البزمو واليور، حدد بأنه عند سرعات الدوران الأقل من 250 دورة/ دقيقة، تجري عملية الانحلال تحت مراقبة انتشارية وحسبت معاملات الانتشار للديسبروزيوم والتيتانيوم في مصهورة المزائج البزمو - بوراتية فكانت:

$$D_{Ti}=1. 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad D_{Dy}=8.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

وكانت طاقة تنشيط عملية الانتشار من أجل شوارد ديسبروزيوم $86 \pm 8 \text{ KJ. mol}^{-1}$ أما من أجل

التيتانيوم فهي $61 \pm 6 \text{ kJ. mol}^{-1}$

2- حددت الشروط المثالية لتصنيع عينات المقارنة الزجاجية بهدف استخدامها في طرائق التحليل الآلي بالاعتماد على نتائج الدراسات الحركية. كما سمحت الدراسات التي أجريت بتحديد مستو عال من التجانس والمقاومة الميكانيكية للزجاج المتشكل وإمكانية استخدامها في طرائق التحليل الكيمائية الضوئية بدون معالجة ميكانيكية إضافية.

3- استخدمت طريقة مطيافية الفلورة الروتجية وطريقة الانبعاث لتحديد تركيز التيتانيوم وديسبروزيوم في المزائج الاكسيدية والمركبات التي تحتوي العناصر المشار إليها. فمن الواضح أنه عند تحديد محتوى ديسبروزيوم والتيتانيوم بطريقة XRFLA لا يفوق فيه الانحراف المعياري النسبي لنتائج التحديد المقدار 0.04 أما للانبعاث فهي 0.03 في جميع مجالات تحديد المحتوى.

المراجع :

.....

- 1- Маруф Р. Стекловидные излучатели на основе оксида висмута III для РФА анализа лангасита. //Автореферат. М.. 1990.
- 2- Кутвицкий В.А.. Чернышова Л.М.. Бобкова М.В.. Маруф М.Р. Рентгенофлуоресцентный анализ соединений со структурой лангасита // Журн. Стекло и керамика. 1992. №4. с.29-31.
- 3- Плесков Ю.В.. Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод.// М.. Изд-во «Наука». 1972
- 4- Дерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Химия. 1991.
- 5- Козик А.В. Разработка способов люминесцентного анализа смесей сложных оксидов со структурами силленита и эвлитина. Автореферат диссертации. М