

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВОЛЬФРАМЕ И МОЛИБДЕНЕ МЕТОДОМ РНАА В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДАХ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

Садиков И.И.¹, Салимов М.И.², Ярматов Б.Х.³, Усманов Т.М.⁴
Email: Sadikov1174@scientifictext.ru

¹Садиков Илхам Исмаилович - доктор технических наук, директор института,
Институт ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан;

²Салимов Мухаммад Ибрагимович - кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

³Ярматов Бахром Хайдарович - кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

⁴Усманов Темура Мамасолиевич – аспирант,
лаборатория ядерной аналитики,

Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,
г. Ташкент, Республика Узбекистан

Аннотация: несмотря на появление новых высокочувствительных методов, НАА до сих пор широко применяются в анализе особо чистых веществ и технологических материалов. Особенно при определении распространенных элементов, таких как Na, K, Fe, Co, Ni, Zn, Cu и некоторых др., нейтронно-активационный метод является бесспорным лидером. Поэтому метод НАА часто используется для проведения аттестационных и арбитражных анализов. Развитие таких методов возможно в научных центрах, обладающих исследовательскими ядерными реакторами с высокими потоками нейтронов, широким энергетическим спектром, с современной спектрометрической аппаратурой и вычислительной техникой.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, радиохимический нейтронно-активационный анализ, ядерный реактор, гамма спектр, хроматография.

DETERMINATION OF IMPURITIES IN TUNGSTEN AND MOLYBDENUM WITH THE METHOD OF RADIOCHEMICAL NAA IN PRODUCTION WASTE OF THE MINING AND METALLURGICAL COMBINE

Sadikov I.I.¹, Salimov M.I.², Yarmatov B.Kh.³, Usmanov T.M.⁴

¹Sadikov Ilham Ismailovich - Doctor of Technical Sciences, Director,
INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN;

²Salimov Muhammad Ibragimovich - Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

³Yarmatov Bahrom Khaidarovich - Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

⁴Usmanov Temur Mamasolievich - postgraduate Student,

LABORATORY OF NUCLEAR ANALYTICS,

INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS

ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN,

TASHKENT, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: despite the emergence of new highly sensitive methods, NAA is still widely used in the analysis of highly pure substances and technological materials. Especially when determining common elements such as Na, K, Fe, Co, Ni, Zn, Cu and some others, the neutron activation method is the undisputed leader. Therefore, the NAA method is often used to conduct proficiency and arbitration analyzes. The development of such methods is possible in scientific centers that have research nuclear reactors with high neutron fluxes and a wide energy spectrum, with modern spectrometric equipment and computers.

Keywords: neutron activation analysis, radiochemical neutron activation analysis, nuclear reactor, gamma spectrum, chromatography.

УДК 543.53

Введение

Цветная металлургия в Узбекистане является одним из определяющих отраслей в экономике республики. Алмалыкский горно-металлургический комбинат (АГМК) является крупнейшими предприятиями по производству цветных и благородных металлов не только в регионе, но и в мире. На территории комбината накопились огромные количества отходов и шламов металлургического передела, содержащих молибден, вольфрам и большое количество других редких металлов. Поэтому определение состава и дальнейшее их извлечение является актуальной задачей.

Аппаратура и установка- ядерной реактор ВВР-СМ, Гамма спектрометр HpGe.

Отбор проб и их подготовка к анализу. Для отбора проб нами было сделано картирование шламового поля. Вся площадь была разделена на 100 квадратов. С каждого квадрата было отобрано примерно по 100 г пробы. Отобранную пробу измельчали в роторной мельнице и тщательно перемешали. Из этой пробы методом квартования отобрали усредненную пробу. Для этого, измельченную пробу расстелили на бумаге толщиной слоя 1 см и разделили на 100 квадратов. Из каждого квадрата отобрали по 10 г пробы, объединяли и тщательно перемешивали. Процесс повторяли еще раз и оставили 100 г усредненной пробы. Полученную усредненную пробу высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 3 ч. Таким способом было отобрано 20 проб из отходов различного технологического цикла.

Определение примесей в вольфраме и молибдене методом ИНАА.

Молибден и вольфрам имеют несколько стабильных нуклидов, которые при облучении общим потоком ядерного реактора образуют радионуклиды, имеющие разные периоды полураспада и различной энергии гамма-линии, которые усложняет гамма-спектр облученного образца и вызывает перегрузку электронной аппаратуры по входу (Таблица 1, 2) [5, 6].

Таблица 1. Ядерные характеристики W

Нуклид	Распространенность, %	Тип реакции	Радионуклид	Период полураспада	Сечение реакции, мбарн	Гамма-линии, кэВ
180W	0.135	n,γ	181W	126 сут.	10000	152.3; 136.3
182W	26.41	n,γ	183W	5.3 с	500	211.0; 160.5; 107.9; 99.1; 53.0; 46.5
182W		n,p	182Ta	112 сут.	0.0038	1121.3; 1189.0; 1221.4; 1231.0
182W	26.41	n,2n	181W	126 сут.	3.9	152.3; 136.3
184W	30.64	n,γ	185W	74.5 сут.	2280	125.4
186W	28.41	n,γ	187W	24 час	51000	864.6; 772.8; 683.0; 618.0; 551.5; 479.5; 134.3; 72.1
187W	радио-нуклид	n,γ	188W-188Re	69.4 сут.- 16.74 час	90000	290.0; 227.0; 65.9; 155.1

Таблица 2. Ядерные характеристики Mo

Нуклид	Распространенность, %	Тип реакции	Радионуклид	Период полураспада	Сечение реакции, мбарн	Гамма-линии, кэВ
⁹² Mo	15.84	n,γ	⁹³ Mo	6.95 час	<6.0	1477.4; 685.0; 262.5
⁹² Mo	15.84	n,p	⁹² Nb	10.16 сут	6.0	934.5; 912.7
⁹⁵ Mo	15.72	n,p	^{95m} Nb- ⁹⁵ Nb	3.75 сут- 35.5 сут	0.138	235.7 765.8
⁹⁸ Mo	23.78	n,γ	⁹⁹ Mo- ^{99m} Tc	2.79 сут- 5.99 час	580	777.8; 739.4; 366.4; 181.0; 140.5
¹⁰⁰ Mo	9.63	n,γ	¹⁰¹ Mo- ¹⁰¹ Tc	14.61 мин 14 мин	200	2080; 1532.7; 1012.4; 877; 695.5; 196.0; 719.1; 626.6; 544.9; 385.0; 306.8; 127.3
¹⁰⁰ Mo	9.6	n,2n	⁹⁹ Mo- ^{99m} Tc	2.79 сут- 5.99 час	1.8	777.8; 739.4; 366.4; 181.0; 140.5; 40.6
⁹⁶ Mo	16.66	n,p	⁹⁶ Nb	23.35 час	0.24	1200.5; 1091.5; 850.2; 810.6; 778.4; 719.9; 569.0; 481.0; 460.1; 219.0

Поэтому необходимо было изучить ядерные характеристики Mo и W и определяемых в них примесей, а затем выбрать оптимальные навески и размеры образцов, а также энергетический спектр нейтронного потока и оптимальные временные параметры облучения, охлаждения и измерения для всех определяемых элементов и умело объединить их в группы, как для сокращения времени анализа, так и для улучшения метрологических характеристик их определения.

Активность молибдена значительно ниже при использовании тепловых нейтронов, так как отношение резонансного интеграла к сечению активации на тепловых нейтронах для наиболее активных ⁹⁹Mo и ¹⁰¹Mo равно соответственно 36.9 и 18.5. Но облучение только тепловыми нейтронами не всегда возможно, так как плотность потока тепловых нейтронов невелика, а радионуклиды некоторых

элементов (Ni) могут не образовываться, или образовываться с незначительным сечением (Sb). В таблице 3 приведены параметры определения примесей в Мо.

Таблица 3. Параметры определения примесей в молибдене

Определяемые элементы	Масса навески, г	Нейтронный поток и спектр, см ⁻² ·с ⁻¹	Время облучения	Время охлаждения	Время измерения
Na, K, Mn, Cu, As, W, Re	0.1-0.2	6.5·10 ¹⁰ тепловые	16 час	3 час	5-10 мин
V, Ca	0.1-0.2	6.5·10 ¹¹ тепловые	10 мин	3 мин	3 мин
Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Zr, Ag, Sn, Sb, Cs, Hf, Ta, Th	0.5-1.0	5,7·10 ¹³ спектр деления	10 час	25-30 сут	0.5-1 час

Вольфрам из-за своих ядерно-физических характеристик является одним из сложных материалов для активационного анализа (как в инструментальном, так и в радиохимических вариантах), он обладает большим сечением поглощения нейтронов и активации. Большая плотность вольфрама приводит к поглощению излучающих примесями низко энергетических гамма-лучей.

При облучении необходимо учесть эффекты самоэкранирования и возмущения нейтронного потока, при измерении самопоглощения гамма-квантов, а также большую загрузку аппаратуры по входу, создаваемую рентгеновским и тормозным излучением радионуклидов ¹⁸¹W и ¹⁸⁵W и гамма-линиями ¹⁸⁷W. В таблице 6 представлены параметры определения примесей в вольфраме. При определении Ta в вольфраме необходимо учесть влияние радионуклида ¹⁸²Ta, образующего по реакции (n,p) из ¹⁸²W. Трудность определения Mo в вольфраме связана с тем, что вольфрам имеет очень большое эффективное сечение активации на резонансных нейтронах по сравнению с Mo, а единственная γ -линия ⁹⁹Mo с хорошим выходом (140.5 кэВ) находится рядом с γ -линией ¹⁸⁷W (135.5 кэВ). Ge(Li) детекторы разрешают эти линии, если отношения интенсивностей линий вольфрама и молибдена не более 5-6, поэтому инструментальной методикой с хорошей точностью (S_r=0.1) можно определить содержание Mo, когда его не меньше 100 мг/кг.

Таблица 4. Параметры определения примесей в вольфраме

Определяемые элементы	Масса навески, г	Нейтронный поток и спектр, см ⁻² ·с ⁻¹	Время облучения	Время охлаждения	Время измерения
Na, K, Mn, Cu, As	0,07-0,1	5,7·10 ¹³ спектр деления	30 с	2-3 час	5-10 мин
Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Zr, Ag, Sn, Sb, Cs, Hf, Ta, Th, Mo	0,4-0,5	5,7·10 ¹³ спектр деления	5-10 час	15-20 сут	0,5-1 час

Для вычисления самоэкранирования и возмущения нейтронного потока образцами вольфрама можно использовать те же приёмы, что и для кобальта.

Твердые образцы вольфрама были приготовлены в форме пластинок с толщиной 0,01-0,02 см и порошки были прессованы в виде дисков диаметром 1 см и толщиной 0,01-0,02 см.

Из рисунка 1 следует, что экспериментальная кривая зависимости самоэкранирования теплового потока от толщины образца полученная с использованием удельной активности ¹⁸⁷W и фольг толщиной 0,01-0,02 см находится в близком совпадении с теоретическими кривыми вычисленные на основе данных [7-9].

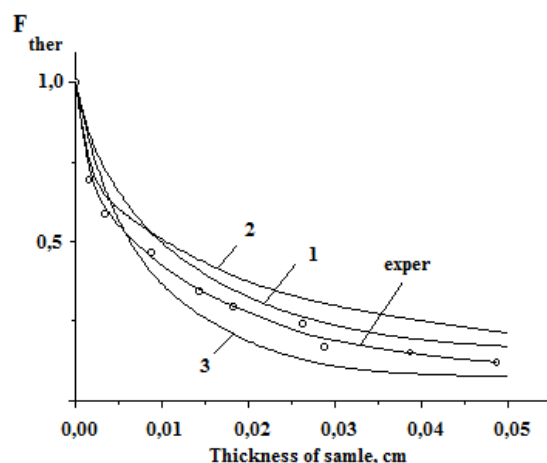


Рис. 1. Коэффициенты самоэкранирования тепловых нейтронов, полученные с использованием формул работ (1) [7], (2) [8], (3) [9] и использованием активности ^{187}W для фольги толщиной 0,01-0,08 см

Радиохимический НАА конечного продукта молибденового производства

Как было показано выше, возможности инструментального нейтронно-активационного анализа ограничены из-за довольно высокой наведенной радиоактивности матричных радионуклидов, образующихся при облучении молибдена нейтронами ядерного реактора и для высокочувствительного определения примесей в молибдене необходимо радиохимическое отделение радионуклидов молибдена и дочерного $^{99\text{m}}\text{Tc}$ с фактором очистки 10^9 .

Ранее разработанные методики РНАА высокочистого молибдена позволяли определять один элемент [10,11] или довольно небольшую группу элементов [12, 13-14]. Однако, во многих случаях ПО недостаточны для анализа высокочистого молибдена или применяемые методики разделения слишком сложны.

Следует отметить, что при ИНАА высокочистого молибдена одним из факторов, ухудшающих характеристики анализа является довольно высокое содержание в молибдене примеси вольфрама [16, 17], образующего по n,γ реакции (сечение активации на тепловых нейтронах - $\sigma = 38$ барн) радионуклид ^{187}W , который имеет сложный гамма-спектр. Радиохимическое отделение вольфрама и молибдена затруднительно из-за близких химических свойств этих элементов и сложностью поведения вольфрама в кислых средах. По этим причинам ранее разработанные методики РНАА молибдена не позволяют отделение примеси вольфрама или же рассчитаны именно на отделении примесей как от матричных, так и от радионуклидов вольфрама из-за его мешающего влияния [12].

Для отделения макроколичества молибдена от примесных элементов нами была выбрана экстракционно-хроматографическая система ТБФ-НСl, в которой молибден и технеций имеют высокий коэффициент распределения. По литературным данным коэффициент распределения вольфрама в этих условиях тоже довольно высок [18]. Однако измерение коэффициента распределения вольфрама при различных концентрациях НСl и молибдена показало, что кривая коэффициента распределения вольфрама проходит через максимум, который соответствует концентрации НСl - 7-8 М (рис. 2). При концентрации кислоты 4 М D_w имеет минимальное значение и уменьшается с увеличением концентрации молибдена, что видимо связано с эффектом подавления экстракции вольфрама в присутствии макроколичества молибдена. Как видно из рис. 7, коэффициент распределения вольфрама из 4М НСl, вопреки литературным данным (>100), составляет < 5 , в то время как, коэффициент распределения молибдена в этих условиях ~ 200 .

Проведенные нами исследования показали, что емкость ТБФ по молибдену при экстракции из 4М НСl в статических условиях составляет ~ 150 мг на 1 мл ТБФ. В динамических условиях размеры хроматографической колонки подбирали исходя из данных относительно емкости носителя (в нашем случае фторопласт-4) по ТБФ [19].

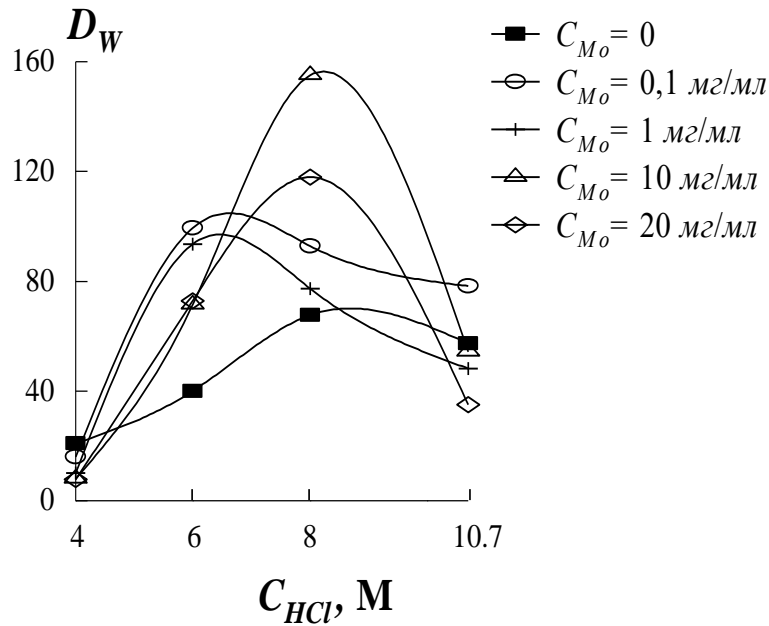


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения вольфрама от концентрации молибдена и HCl

Изучение кривых элюирования микроколичеств ряда элементов в экстракционно-хроматографической системе ТБФ - 4М HCl (размеры колонки $d=1,2 \text{ см}$, $h=12 \text{ см}$) в присутствии 100 мг молибдена показало, что полное вымывание примесных элементов из колонки происходит при элюировании 60 мл 4М HCl (рис. 8). При этом все отделяемые элементы (кроме W) элюируются 30 мл элюента, после чего начинает вымываться вольфрам. Это позволило нам применять фракционное разделение примесей в экстракционно-хроматографической системе ТБФ-4М HCl., при котором удается отделить вольфрам как от матричных радионуклидов, так и от других примесей и тем самым исключить мешающего влияния примеси вольфрама на определение примесей.

Измерение профиля распределения молибдена по колонке показало, что для эффективного удержания 100 мг молибдена высота слоя неподвижной фазы должна быть не менее 12 см при диаметре колонки 1,2 см (рис. 3).

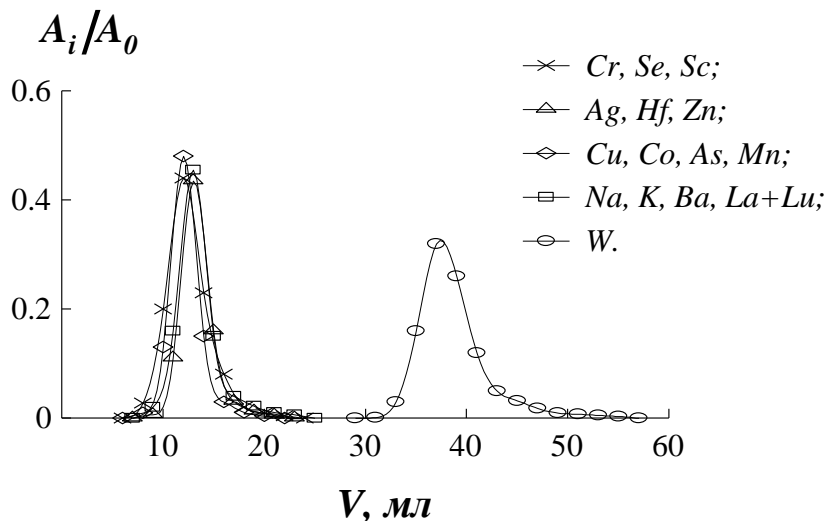


Рис. 3. Кривые элюирования примесных элементов в системе ТБФ-4М HCl в присутствии 100 мг молибдена

Химические выходы определяемых элементов, определенные по методу "введено-найдено", приведены в табл. 5.

Таблица 5. Химические выходы примесных элементов при их концентрировании по разработанной методике РНАА молибдена ($n = 5$, $P = 0,95$)

Элемент	Хим.выход, $\bar{x}(\%) \pm \Delta x$	S_r
Ag	94,3 ± 3,5	0,036
As	83,7 ± 4,7	0,045
Ba	93,4 ± 4,2	0,035
Ce	96,8 ± 3,1	0,026
Co	96,6 ± 2,5	0,021
Cr	90,3 ± 4,5	0,041
Cu	93,5 ± 4,2	0,036
Eu	95,8 ± 2,7	0,023
Hf	97,2 ± 3,7	0,031
K	96,1 ± 3,8	0,031
La	96,7 ± 4,0	0,033
Na	98,0 ± 2,8	0,023
Ni	96,6 ± 2,5	0,021
Sc	96,2 ± 4,2	0,035
Se	84,0 ± 4,4	0,041
Sm	93,9 ± 3,6	0,031
Sr	97,3 ± 3,9	0,032
W	97,6 ± 4,1	0,034
Zn	89,3 ± 4,3	0,039

На основании проведенных исследований нами разработана методика радиохимического нейтронно-активационного анализа высокочистого молибдена.

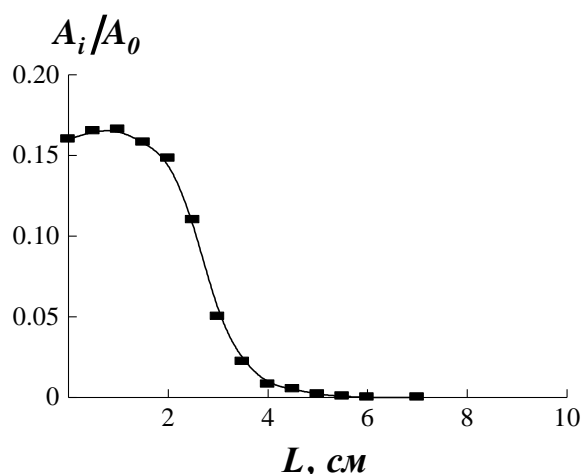


Рис. 4. Профиль распределения 100 мг молибдена по длине хроматографической колонки ($d = 1,2$ см)

Методика анализа молибдена.

Облученный образец (0,1-0,15 г) в присутствии носителей определяемых элементов (0,1-1 мг) растворяли в 5 мл смеси $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3) и упаривали до сухих солей, периодически добавляя небольшое количество концентрированный HCl . После упаривания остаток растворяли в 7-10 мл 4М HCl и наносили в хроматографическую колонку, заполненной ТБФ (носитель фторопласт-4) и элюировали 80 мл 4М HCl . При этом отбирали две фракции, где первая ($V=30$ мл) содержит радионуклиды определяемых элементов, а вторая только вольфрам (рис.21). Элюат упаривали до 5-7 мл, переносили в полиэтиленовые флаконы и измеряли активность с помощью гамма-спектрометра. Методика позволяет определять более 20 примесных элементов с пределами обнаружения 10^{-5} - $10^{-9}\%$ масс с S_r 0,10-0,20 (табл.6).

Таблица 6. Пределы обнаружения примесных элементов при РНАА молибдена

№	Элемент	ПО, в % масс.	S_r	№	Элемент	ПО, в % масс.	S_r
1	Ag	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,20	13	K	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,18
2	As	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,16	14	La	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,16
3	Ba	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,20	15	Na	$7,0 \cdot 10^{-8}$	0,17
4	Ce	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,17	16	Ni	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,20

5	Co	$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,12	17	Rb	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,18
6	Cr	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,19	18	Sc	$8,2 \cdot 10^{-8}$	0,12
7	Cs	$7,0 \cdot 10^{-7}$	0,17	19	Se	$3,0 \cdot 10^{-6}$	1,15
8	Cu	$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,11	20	Sm	$6,5 \cdot 10^{-9}$	0,13
9	Eu	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,10	21	Sr	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,17
10	Gd	$7,6 \cdot 10^{-7}$	0,12	22	Tb	$9,2 \cdot 10^{-7}$	0,16
11	Hf	$8,6 \cdot 10^{-7}$	0,17	23	W	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,14
12	Ho	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,15	24	Zn	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,20

Таблица 7. Сравнение результатов определения примесей в монокристаллах Мо, % масс

Элемент	*РНАА	ИНАА	ЭСА	Фотометрия пламени
Ag	$(3,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(6,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$	
As		$(7,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$		
Co	$(7,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(8,3 \pm 1,9) \cdot 10^{-5}$	
Cr	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	
Cu	$(9,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$	
Hf		$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$		
K	$(5,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$		$(3,2 \pm 2,0) \cdot 10^{-3}$
Na	$(8,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$		$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
Ni	$(3,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	
W	$(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	
Zn	$(8,3 \pm 2,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(8,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-5}$	

*РНАА $m_{Mo} = 0,2$ г, $t_{обл} = 10$ ч, $t_{выд} = 20$ ч, $\Phi_{теп} = 10^{14}$ см⁻²с⁻¹

Правильность разработанной методики устанавливали сравнительным анализом одних и тех же образцов различными независимыми методами, результаты которых приведены в табл. 7.

Вывод. Видно, что с применением РНАА увеличение круга определяемых элементов и снижение их пределов обнаружения. Это помогает определить вольфрам и молибден в количественном анализе.

Список литературы / References

1. Мухамедшина Н.М., Мирсагатова А.А. // J. Applied Radiation and Isotopes, 2005. V. 63. № 6. С. 715-722.
2. Мухамедшина Н.М., Мирсагатова А.А. // Uzbek Journal of Physics, 2006. V. 8. № 3. С. 117-121
3. Маренков О.С., Комяк Н.И. Фотонные коэффициенты взаимодействия в рентгенорадиометрическом анализе, Справочник. Ленинград: Энергоатомиздат, 1988. 221 с.
4. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. Москва: Металлургия, 1978. 250 с.
5. Kim J.I./ J. Radioanal. Chem., 1981. V. 63. P. 121-126.
6. Lederer C.M. and Shirley V.S. / Tables of isotopes. New York, 1978.
7. Бекурц К. и Виртц К. Нейтронная физика. Атомиздат, Москва, 1968, 259 с.
8. Жарков В.А.: Радиационная техника, Атомиздат. Москва, 1969. Выпуск 3, 3 с.
9. Nisle R.G. / Nucleonics. 1960. V. 18. P. 86-91.
10. Блинова Э.С., Гузев И.Д., Недлер В.В., Хохлин В.М. // Зав. лабораторией, 1981. Т. 47. С. 31-35.
11. Куценко Ю.И. // Журн. аналит. химии, 1958. Т. 13. С. 107.
12. Park K.S., Kim N.B., Kim Yo.S., Lee, K.Yo. Choi H.W., Yoon Y.Ye. "Determination of U, Th and other impurities in molybdenum by radiochemicalneutron activation analysis." // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1988, V. 123.
13. Theimer K.-H., Krivan V. "Determination of U, Th and 18 other elements in high-purity molybdenum by radiochemical neutron activation analysis." // Anal. Chem., 1990. V. 62. P. 2722-2727.
14. Wunsch G., Seubert A. Ultraspurenanalytik in hochreinem Molybdan und Wolfram mit ionenchromatographischer Spuren-Matrix-Trennung. Teil 1. Auswahl und optimierung des trennschritts. // Anal. Chim. Acta., 1991. V. 254. № 1-2. P. 45-60.