

Grażyna STANKIEWICZ

Instytut Metalurgii Żelaza

Katarzyna STEC

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych

OPTIMALIZACJA METOD KOREKCJI WPLYWÓW MIĘDZYPIERWIĄSTKOWYCH WE FLUORESCENCYJNEJ SPEKTROMETRII RENTGENOWSKIEJ W ZASTOSOWANIU DO ANALIZY SUPERSTOPÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH CZEŚĆ 2

Przeprowadzono badania umożliwiające zidentyfikowanie wpływów absorpcyjnych i wzmocnienia występujących podczas analizy XRF stopów wieloskładnikowych. W artykule przedstawiono optymalizację sposobów ich korekcji oraz metodykę badania składu chemicznego, gwarantującą prowadzenie kontroli produkcji i przetwarzania tych stopów na poziomie akceptowalnym przez rygorystyczne normy materiałowe przemysłu lotniczego, zbrojeniowego i energetyki.

Słowa kluczowe: stopy wieloskładnikowe, analiza WD XRF, matematyczna korekcja wpływów międzypierwiastkowych

OPTIMIZATION OF THE CORRECTION METHODS OF INTERELEMENT EFFECTS IN X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY ANALYSIS OF MULTIELEMENT SUPERALLOYS PART 2

The research on identification of absorption and enhancement effects present in X-ray fluorescence spectrometry analysis of multielement superalloys was carried out. Optimization of the effects correction and the methodology of chemical analysis suitable for check analysis in industry is described in the paper. The methodology should meet the most rigorous demands included in material standard issued for aircraft, military and power engineering industries. Recent results of the research will be discussed in the paper.

Keywords: multielement superalloys, WD XRF analysis, mathematical correction of interelement effects

1. WSTĘP

Wśród szeregu stopów i superstopów stanowiących materiał konstrukcyjny dla przemysłu lotniczego, kosmicznego, morskiego i zbrojeniowego, na szczególną uwagę zasługują stopy wieloskładnikowe, w których zawartość podstawowych składników nie przekracza 50%. Stopy te zawierają wysokie i porównywalne zawartości żelaza, niklu i kobaltu oraz w zależności od gatunku, także wysokie zawartości chromu, molibdenu, niobu lub wolframu. Aby umożliwić dokładną analizę składu chemicznego tych stopów metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fal (WD XRF) przeprowadzono badania o charakterze poznawczym, umożliwiające zarówno zidentyfikowanie wszystkich wpływów absorpcyjnych i wzmocnienia, jak i optymalizację sposobów ich matematycznej korekcji. Z uwagi na przyjęty, dwuetapowy sposób postępowania,

dokonano wyboru i zgromadzono materiał badań umożliwiający przygotowanie dwóch programów analitycznych: w wersji minimum i w wersji maksimum [1]. Zbiór przeznaczony do realizacji programu minimum objął trzydzieści stopów wieloskładnikowych, w których zawartości podstawowych składników (z jednym wyjątkiem) nie przekraczały 50% (Tab. 1). Zbiór materiałów przeznaczony do przygotowania programu analitycznego maksimum objął dziewięćdziesiąt próbek – oprócz stopów wieloskładnikowych, także wybrane stopy i superstopy niklu, kobaltu, żelaza i chromu, (Tab. 2). Wybrane materiały gwarantowały równomierny rozkład oznaczanych składników w zakresach kalibracji. Ponadto przygotowano zbiór materiałów kontrolnych, przeznaczony do oceny skuteczności korekcji wpływów absorpcji i wzmocnienia, obecnych w analizie WD XRF, za pomocą zoptymalizowanych algorytmów. Zbiór ten tworzyły dwadzieścia cztery materiały, o składach

chemicznych zarówno zgodnych, jak i w różnym stopniu odbiegających od składów badanych stopów wieloskładnikowych.

Dla wszystkich wzorców sprawdzono niepewność wartości atestowanych, skrajne wyniki uwzględniane przy oznaczaniu wartości atestowanej, normalność rozkładu wartości objętych atestacją w obrębie poszczególnych wzorców oraz zróżnicowanie precyzji i dokładności metod wykorzystanych przy atestacji wzorców. Dokonany przegląd jednoznacznie wykazał konieczność uwzględnienia wymienionych wielkości przed przystąpieniem do optymalizacji algorytmów korygujących wpływy absorpcyjne i wzmocnienia w analizie WD XRF. Większa niepewność atestacji wzorca zmniejsza bowiem wagę jego udziału w tworzeniu krzywych kalibracyjnych oraz w ocenie działania korekcji.

Dokonując wyboru parametrów pomiarowych spektrometru fluorescencji rentgenowskiej ZSX Primus II (Rigaku) zwrócono szczególną uwagę na dobór linii analitycznych, korekcję interferencji spektralnych i korekcję tła, [1]. Korekcja interferencji spektralnych była konieczna w przypadku większości linii, przy czym interferencje zaznaczone kolorem niebieskim wymagały korekcji tylko w programie maksimum:

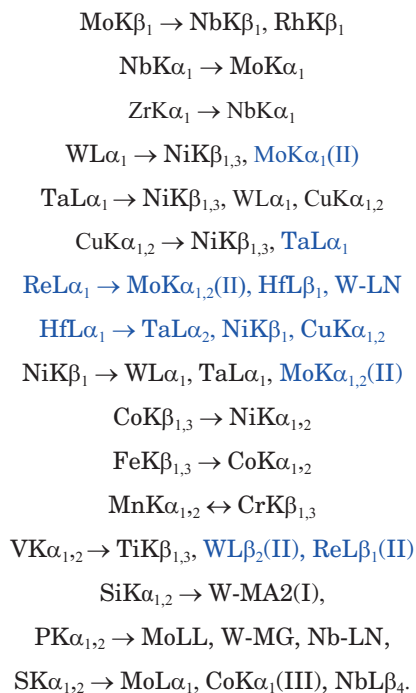


Tabela 1. Skład chemiczny certyfikowanych materiałów odniesienia wybranych do programu minimum; ■ – baza Fe, ■ – baza Co, ■ – baza Ni, ■ – baza

Table 1. Chemical composition of certified reference materials selected for the minimum programme; ■ – Fe base, ■ – Co base, ■ – Ni base, ■ – base

Nr	Wzorec	Rok produkcji	Gatunek stopu	Mo	Nb	Zr	W
1	CT ISO-007a	1997	Thermo-Span®Alloy	0,006	4,63		
2	IARM 100b	2003	Haynes 556	3,13	0,13	0,011	2,48
3	L1036 – materiał wytopowy	2002	N155	2,67	0,95		2,44
4	IARM 203a	1996	IN 909	0,09	5,00		0,020
5	BS 86f	1998	RA330	0,24	0,19		0,030
6	IARM 25b	1998	Austenityczna stal nierdzewna 20Cb-3	2,06	0,52		0,021
7	IARM 326a	2011	Permendur 2V	0,002	0,038	0,002	0,001
8	IARM 157c	2007	A6 XN	6,21	0,17	0,002	0,13
9	IARM 98b	2007	Kovar	0,010	0,002		0,020
10	MBH 23X 8005	1991	Incoloy Typ	0,34			
11	MBH 23X DS2	1997	Incoloy Typ	0,30			
12	CT ISO-0124a	1995	Stop 49-FM®Alloy	0,009			
13	MBH 119X COB1e	2000	Stop Co/Ni/Cr/Fe/W				11,07
14	MBH 119X 81601a	1996	Stop Co/Ni/Cr/Fe/W/Mo/Nb	3,85	3,94		3,75
15	BS 172a	1991	Stellit 188	0,30	0,090		14,00
16	IARM 256a	2005	MP159	7,00	0,51	0,005	0,02
17	KC20FeN	2005	Stop Co/Cr/Ni/Fe/Mo	6,34			
18	IARM 96b	1999	Stop 25	1,17	0,046	0,007	14,52
19	IARM 97c	1998	Stop 188	0,36	0,023	0,007	14,60
20	BS 925	1998	IN 925	3,00	0,23		0,47
21	IARM 59a	1991	IN 825	2,68	0,020		0,13
22	IARM 207a	1998	MP35N	9,62	0,043	0,003	0,028
23	IARM 67b	1999	Hastelloy G-30	4,98	0,73	0,002	3,10
24	IARM 69a	1991	Hastelloy X	9,17	0,12		0,82
25	MBH 22X 9012d	1990	Nimonic Typ	4,955			
26	BS 197a	1993	RA333	2,99	0,20		2,79
27	BS H-8	1992	Hastelloy G-30	5,02	0,69		2,66
28	BS 825d	2010	IN 825	3,15	0,136		0,205
29	MBH 24X 14939	1993	Stop Ni/Cr/Co/Mo	6,62			
30	MBH 219X 20500	2011	Stop Ni/Cr	0,082	0,214		

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

Nr	Wzorzec	Ta	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti
1	CT ISO-007a		0,010	24,47	29,00	34,67	0,015	5,54	0,043	0,82
2	IARM 100b	0,55	0,049	21,16	18,03	30,10	1,07	22,32	0,041	0,005
3	L1036 – materiał wytopowy	0,02		19,81	19,34	31,95	1,36	20,55		
4	IARM 203a		0,050	38,44	12,88	40,60	0,023	0,72		1,58
5	BS 86f		0,23	34,99	0,098	42,76	1,30	18,74	0,061	0,006
6	IARM 25b		3,25	33,31	0,14	40,37	0,36	19,42	0,098	0,005
7	IARM 326a	0,01	0,002	0,037	48,40	49,60	0,003	0,002	1,94	0,002
8	IARM 157c	0,005	0,20	23,90	0,36	47,70	0,41	20,35	0,059	0,004
9	IARM 98b		0,028	29,40	17,00	52,90	0,18	0,012	0,003	0,03
10	MBH 23X 8005		0,28	32,20	0,50	44,04	0,73	20,81		0,35
11	MBH 23X DS2		0,30	37,40	0,48	40,37	1,00	17,81		0,17
12	CT ISO-0124a		0,015	48,07	0,012	50,65	0,73	0,079		
13	MBH 119X COB1e			22,80	23,88	16,36	0,52	24,27		
14	MBH 119X 81601a			19,60	39,02	12,59	1,55	14,20		
15	BS 172a		0,027	23,70	36,89	1,76	0,77	21,85	0,007	
16	IARM 256a		0,008	25,70	35,60	9,00	0,014	19,10	0,030	3,03
17	KC20FeN			17,31	39,72	15,23	1,32	19,44		
18	IARM 96b	0,028	0,047	10,04	49,40	2,29	1,39	20,54	0,012	0,007
19	IARM 97c	0,04	0,027	22,80	35,80	2,37	0,82	22,20	0,010	0,011
20	BS 925		1,74	43,53	0,34	26,92	0,50	20,82	0,030	2,20
21	IARM 59a		1,71	40,91	0,25	30,82	0,33	22,12	0,030	0,83
22	IARM 207a	0,007	0,017	35,19	33,46	0,64	0,015	19,98	0,011	0,91
23	IARM 67b	0,03	1,74	41,10	3,69	14,26	1,12	28,54	0,054	0,005
24	IARM 69a		0,13	45,54	2,11	18,35	0,72	22,31	0,04	0,01
25	MBH 22X9012d		0,19	42,01	0,515	37,27	0,585	11,90		2,02
26	BS 197a		0,12	44,44	3,06	18,07	1,56	25,11	0,051	0,017
27	BS H-8		1,66	41,80	2,58	14,61	1,10	29,43	0,038	0,008
28	BS 825d		1,73	45,19	0,29	25,92	0,46	21,53	0,043	1,08
29	MBH 24X 14939		0,52	48,02	19,58	0,57	0,63	21,00		1,88
30	MBH 219X 20500		0,0103	43,88	0,016	3,65	0,71	49,99		

W zależności od sposobu kalibracji, matematyczną korekcję interferencji spektralnych prowadzono, wykorzystując do tego celu współczynniki wyznaczone: albo w oparciu o zmierzone natężenie promieniowania, albo w oparciu o zawartości procentowe, albo, co okazało się szczególnie korzystne, w przypadku, gdy natężenie linii wchodzących w interferencje nie było mierzone, w oparciu o teoretyczne natężenie promieniowania. Porównując wartości odchylen standardowych wykresów przed i po korekcji interferencji, oszacowano wielkość błędu wynikającego z obecności interferencji spektralnych (Tab. 3). Korekcja tła była niezbędna w przypadku linii niobu $NbK\alpha_1$, miedzi $CuK\alpha_{1,2}$, niklu $NiK\beta_{1,3}$, żelaza $FeK\beta_{1,3}$, chromu $CrK\beta_{1,3}$ i manganu $K\alpha_{1,2}$.

2. WYZNACZANIE PODSTAWOWYCH WYKRESÓW KALIBRACYJNYCH

Ustalane parametry pomiarowe wykorzystano przy tworzeniu programów analitycznych w obu wersjach (minimum i maksimum). Po zmierzeniu natężenia promieniowania charakterystycznego 17 składników w trzydziestu wzorcach tworzących zbiór minimum oraz 19 składników w dziewięćdziesięciu wzorcach tworzących zbiór maksimum, wyznaczono podstawowe wykresy kalibracyjne stosując tradycyjną metodę ka-

libracji empirycznej oraz metodę parametrów podstawowych (kalibracja typu FP – sensitivity calibration curves). Na rysunkach 1 i 2 przykładowo zamieszczono wykresy kalibracyjne dla żelaza.

Porównanie wyników uzyskanych dla kalibracji teoretycznej FP (w której z założenia mamy do czynienia tylko z korekcją interferencji spektralnych i ewentualnie z korekcją tła) z wynikami uzyskanymi dla tradycyjnej kalibracji empirycznej po korekcji interferencji spektralnych, pozwoliło w przybliżeniu ustalić z jak dużymi wpływami sumarycznymi (absorpcyjnymi i wzmocnienia) należy się liczyć podczas oznaczania metodą WD XRF poszczególnych składników stopów wieloskładnikowych (Tab. 4). Odchylenie standardowe (σ_d) wyliczono według wzoru:

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum (C_{chem.} - C_{xrf})^2}{n - m}} \quad (1)$$

w którym:

$C_{chem.}$ – atestowana zawartość oznaczanego pierwiastka we wzorcu,

C_{xrf} – zawartość oznaczanego pierwiastka uzyskana metodą XRF,

n – ilość wzorców wykorzystana do kalibracji,

m – współczynnik = 1 dla zależności liniowej, = 2 dla zależności kwadratowej, = 3 dla zależności sześcienniej

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

Nr	Wzorzec	P	Si	Al	S	C	B	N	Suma składników
1	CT ISO-007a	0,003	0,32	0,47		0,014	0,0038		100,0148
2	IARM 100b	0,010	0,40	0,31	0,0006	0,10	0,003	0,132	100,0316
3	L1036 – materiał wytopowy	0,009	0,59		0,0043	0,14		0,16	99,9933
4	IARM 203a	0,006	0,41	0,066	0,0009	0,005	0,002	0,001	99,8939
5	BS 86f	0,021	1,22	0,007	0,0011	0,054	0,0026	0,035	99,9907
6	IARM 25b	0,015	0,37	0,006	0,0010	0,022	0,0026	0,0227	99,9933
7	IARM 326a	0,0013	0,029	0,003	0,0011	0,002	0,001	0,0004	100,0768
8	IARM 157c	0,018	0,32	0,023	0,0004	0,0018	0,0012	0,236	100,1004
9	IARM 98b	0,002	0,17	0,070	0,0007	0,007	0,001	0,0024	99,8381
10	MBH 23X 8005		0,46	0,22		0,07			100*
11	MBH 23X DS2		2,07	0,04		0,06			100*
12	CT ISO-0124a	0,007	0,40		0,006	0,011			100,156
13	MBH 119X COB1e	0,001	0,41	0,39	0,0015	0,009		0,188	100,0875
14	MBH 119X 81601a	0,030	1,17		0,042	0,29			100,032
15	BS 172a	0,011	0,37	0,08		0,098	0,003		100,001
16	IARM 256a	0,006	0,07	0,17	0,002	0,02	0,013	0,0032	100,3012
17	KC20FeN	0,0093	0,257			0,112			99,7383
18	IARM 96b	0,0063	0,16	0,035	0,0005	0,132	0,0021	0,007	99,8399
19	IARM 97c	0,011	0,47	0,19	0,0004	0,13	0,0028	0,075	99,9472
20	BS 925	0,016	0,11	0,17	0,002	0,011	0,002	0,0042	100,0952
21	IARM 59a	0,017	0,10	0,050	0,001	0,02	0,002		100,02
22	IARM 207a	0,002	0,053	0,04	0,0027	0,007	0,011	0,0031	100,0428
23	IARM 67b	0,012	0,24	0,26	0,001	0,008	0,001	0,060	99,933
24	IARM 69a	0,016	0,39	0,19	0,001	0,11			100,027
25	MBH 22X 9012d	0,017	0,23	0,18	0,030	0,090	0,008		100*
26	BS 197a	0,021	0,96	0,18		0,05	0,0019	0,052	99,6729
27	BS H-8	0,01	0,20	0,18		0,004	0,0028		99,9928
28	BS 825d	0,019	0,132	0,082	0,0007	0,015	0,0019	0,0076	99,9922
29	MBH 24X 14939		0,42	0,76					100*
30	MBH 219X 20500	0,0026	1,24		0,010	0,0486		0,175	100,0285

* – stopy, w których podstawowy składnik (osnowa) został wyliczony z bilansu do 100%

Tabela 2. Zakresy zawartości oznaczanych składników we wzorcach tworzących zbiór materiałów dla programu maksimum

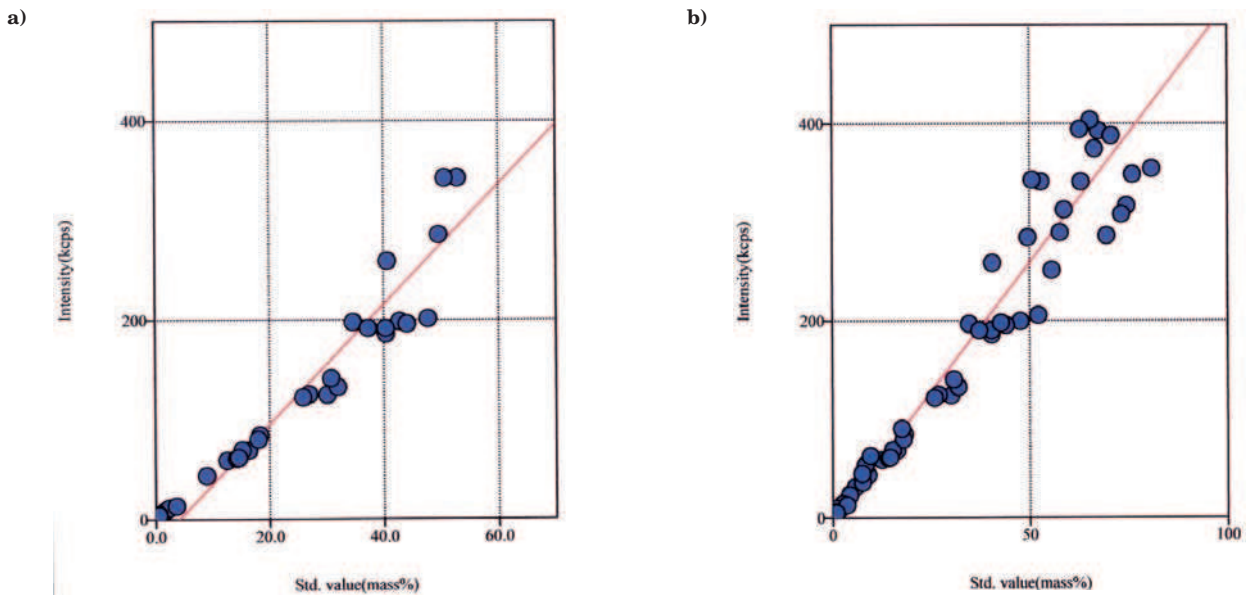
Table 2. Ranges of contents for determined components in standards forming the set of materials for the maximum programme

Oznaczany składnik	Zakres (%)		Oznaczany składnik	Zakres (%)	
	min.	max.		min.	max.
Mo	0,001	33,90	Mn	0,0002	1,81
Nb	0,0008	7,04	V	0,0001	3,89
Zr	0,001	0,40	Ti	0,002	5,30
W	0,001	15,10	P	0,0002	0,060
Ta	0,002	11,96	Si	0,0010	2,07
Cu	0,0001	3,30	Al	0,0010	6,50
Ni	0,037	76,14	S	0,0001	0,064
Co	0,010	63,52	Re	0,001	6,22
Fe	0,019	80,93	Hf	0,0006	1,5
Cr	0,002	49,99			

Oceniając wyniki uzyskane dla kalibracji teoretycznej typu FP stwierdzono, że:

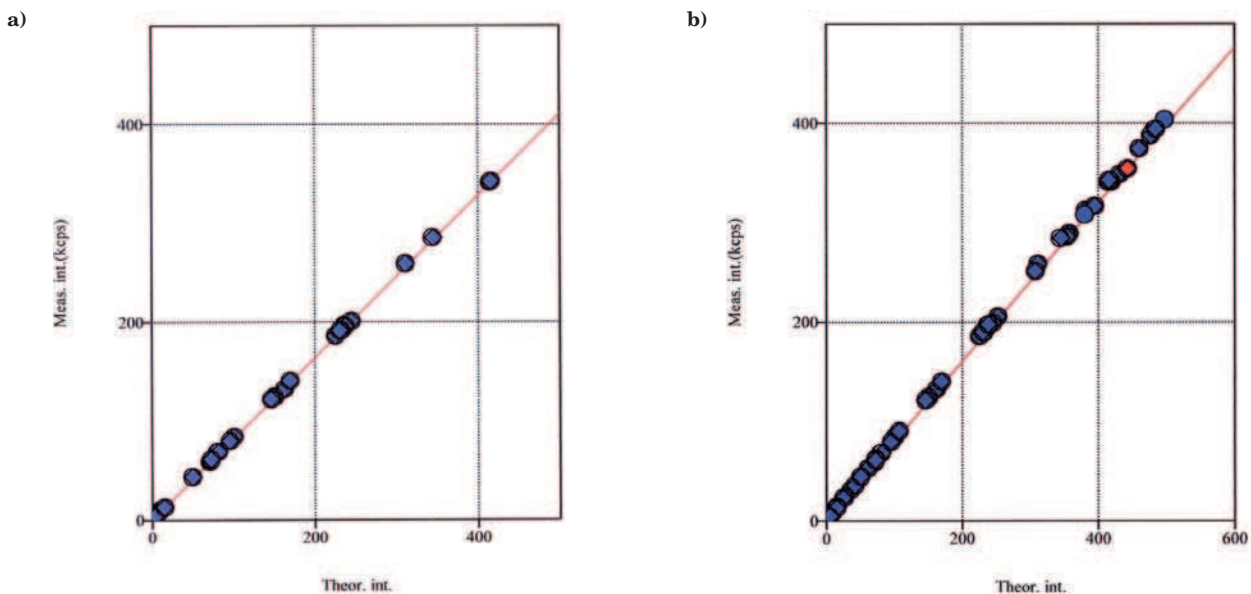
- składnikami, dla których uzyskano poprawne wyniki (o dużej zgodności z wartościami atestowanymi) są:

- molibden, wolfram, nikiel, kobalt powyżej 0,01%, żelazo, mangan, chrom, wanad, tytan, krzem, glin powyżej 0,1% – w obu wersjach programu,
- niob, miedź – w wersji programu maksimum,



Rys. 1. Wykresy kalibracyjne oznaczania żelaza w stopach wieloskładnikowych; tradycyjna metoda kalibracji empirycznej; a) program minimum ($\sigma_d = 4,77\%$), b) program maksimum ($\sigma_d = 5,15\%$)

Fig. 1. Calibration plots for determination of iron in multi-component alloys; conventional empirical calibration method; a) minimum programme ($\sigma_d = 4.77\%$), b) maximum programme ($\sigma_d = 5.15\%$)



Rys. 2. Wykresy kalibracyjne oznaczania żelaza w stopach wieloskładnikowych; metoda kalibracji typu FP; a) program minimum ($\sigma_d = 0,192\%$), b) program maksimum ($\sigma_d = 0,218\%$)

Fig. 2. Calibration plots for determination of iron in multi-component alloys; FP calibration method; a) minimum programme ($\sigma_d = 0.192\%$), b) maximum programme ($\sigma_d = 0.218\%$)

- cyrkon – w wersji programu maksimum – powyżej 0,01% Zr,
- tantal – w wersji programu minimum; w wersji programu maksimum – powyżej 0,5% Ta,
- ren – w wersji programu maksimum – na poziomie 3 i 6% Re,
- hafn – w wersji maksimum powyżej 0,005% Hf,
- składnikami, dla których uzyskane wyniki można traktować jako orientacyjne są:
 - cyrkon – w wersji programu minimum; w wersji programu maksimum – poniżej 0,01% Zr,
 - ren – w wersji programu maksimum, w zakresie od 1 ppm do 0,1% Re,

- tantal – w wersji programu maksimum – poniżej 0,1% Ta,
 - miedź – w wersji programu maksimum – przy użyciu jednego wykresu dla całego zakresu,
 - fosfor, siarka – w obu wersjach programowych,
 - glin – w obu wersjach poniżej 0,1% Al,
 - składnikiem, którego oznaczenie nie powiodło się jest:
 - kobalt na poziomie zawartości poniżej 0,01%.
- Stwierdzono, że nie jest obojętne jaki sposób kalibracji zostanie wykorzystany podczas analizy materiałów o złożonym składzie chemicznym, jakim są stopy wieloskładnikowe.

Tabela 3. Ocena wielkości błędu powodowanego interferencjami spektralnymi; tradycyjna metoda kalibracji empirycznej; 1 – bez korekcji, 2 – po korekcji interferencji spektralnych

Table 3. Assessment of error caused by spectral interferences; conventional empirical calibration method; 1 – without correction, 2 – after spectral interference correction

Oznaczany składnik	Program analityczny	Odchylenie standardowe, (%)		Oznaczany składnik	Program analityczny	Odchylenie standardowe, (%)	
		1	2			1	2
Mo	min.	0,152	0,147	Mn	min.	0,0501	0,0490
	max.	0,280	0,264		max.	0,0717	0,0652
Nb	min.	0,0524	0,0519	Cr	min.	1,708	1,703
	max.	0,0610	0,0537		max.	1,740	1,721
Zr	min.	0,0026	0,0024	V	min.	0,0085	0,0062
	max.	0,0049	0,0035		max.	0,121	0,119
W	min.	0,0591	0,0581	Ti	min.	0,0488	-
	max.	0,184	0,143		max.	0,143	-
Ta	min.	0,094	0,039	P	min.	0,0061	0,0035
	max.	0,272	0,225		max.	0,0107	0,0040
Cu	min.	0,0721	0,0663	Si	min.	0,0380	0,0378
	max.	0,168	0,140		max.	0,0368	0,0345
Ni	min.	1,997	1,861	Al	min.	0,0323	-
	max.	4,992	4,532		max.	0,187	-
Co	min.	3,220	2,231	S	min.	0,0102	0,0039
	max.	2,999	2,249		max.	0,0120	0,0055
Fe	min.	4,771	4,539	Re	max.	0,0106	0,0018
	max.	5,154	5,097	Hf	max.	0,0422	0,0359

Tabela 4. Przybliżona ocena wielkości błędu powodowanego w metodzie WD XRF wpływami międzypierwiastkowymi; 1 – kalibracja empiryczna po korekcji interferencji, 2 – kalibracja typu FP po korekcji interferencji

Table 4. Approximate assessment of error caused in WD XRF method by inter-element effects; 1 – empirical calibration after interference correction, 2 – FP calibration after interference correction

Oznaczany składnik	Program analityczny	Odchylenie standardowe, (%)		Oznaczany składnik	Program analityczny	Odchylenie standardowe, (%)	
		1	2			1	2
Mo	min.	0,147	0,032	Mn	min.	0,049	0,020
	max.	0,264	0,053		max.	0,065	0,026
Nb	min.	0,052	0,039	Cr	min.	1,703	0,12
	max.	0,054	0,021		max.	1,721	0,14
Zr	min.	0,0024	0,0022	V	min.	0,0062	0,0050
	max.	0,0035	0,0030		max.	0,119	0,0075
W	min.	0,058	0,042	Ti	min.	0,049	0,018
	max.	0,143	0,072		max.	0,143	0,039
Ta	min.	0,039	0,0042	P	min.	0,0035	0,0034
	max.	0,225	0,031		max.	0,0040	0,0032
Cu	min.	0,066	0,017	Si	min.	0,038	0,031
	max.	0,140	0,027		max.	0,035	0,039
Ni	min.	1,861	0,11	Al	min.	0,032	0,0080
	max.	4,532	0,23		max.	0,187	0,054
Co	min.	2,231	0,20	S	min.	0,0039	0,0028
	max.	2,249	0,25		max.	0,0055	0,0051
Fe	min.	4,539	0,19	Re	max.	0,0018	0,013
	max.	5,097	0,22	Hf	max.	0,036	0,011

3. TEORETYCZNA IDENTYFIKACJA WPLYWÓW MIĘDZYPIERWIASTKOWYCH

Skuteczność korekcji efektów absorpcyjnych i efektów wzmocnienia metodami matematycznymi jest w dużym stopniu uzależniona od prawidłowego sformułowania postaci zastosowanego równania korekcyjnego,

tj. praktycznie od prawidłowego wyboru pierwiastków, których wpływ na natężenie promieniowania charakterystycznego pierwiastka oznaczanego należy uwzględnić w danym równaniu korekcyjnym. Prawidłowy wybór pierwiastków przeszkadzających uwarunkowany jest natomiast przeprowadzeniem jakościowej, i o ile jest to możliwe, także względnej ilościowej oceny występujących oddziaływań.

Tabela 5. Program minimum – zróżnicowanie sumarycznych masowych współczynników absorpcji ($\Delta\mu$) promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków przez stopy na osnowie żelaza, niklu i kobaltu

Table 5. Minimum programme – diversity in total mass coefficients of absorption ($\Delta\mu$) of characteristic radiation of determined elements by iron, nickel and cobalt-based alloys

Linia analityczna	$\Delta\mu$, (%)			
	Wszystkie stopy	Osnowa		
		Fe	Co	Ni
MoK β	22,7	17,5	21,2	8,3
NbK α	22,3	9,0	20,0	7,2
ZrK α	19,0	0,64	19,0	3,5
WL α	12,3	8,8	5,5	4,3
TaL α	35,1	0,0	14,1	14,7
CuK α	49,9	42,6	16,1	18,9
NiK β	50,1	42,7	16,1	18,9
CoK β	54,6	30,6	28,5	44,0
FeK β	72,0	57,2	19,8	47,9
MnK α	34,1	19,8	21,5	27,7
CrK β	34,2	19,8	21,6	27,7
VK α	32,5	15,0	16,9	16,9
TiK α	31,9	17,9	16,4	16,7
PK α	22,4	11,3	21,0	7,9
SiK α	14,4	11,4	6,3	6,5
AlK α	12,7	8,9	6,7	4,2
SK α	26,9	11,3	24,9	9,4

Mając powyższe na uwadze przeprowadzono teoretyczną identyfikację wpływów międzypierwiastkowych tj. wpływów absorpcyjnych, wzmocnienia (bezpośredniego, pośredniego i pozornego) oraz efektów nadzwyczajnych obecnych w analizie WD XRF stopów wieloskładnikowych. W obu programach (minimum i maksimum) w zależności od podstawowego składnika stopu wieloskładnikowego, zaobserwowano zróżnicowaną absorpcję promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków ($\Delta\mu = (\mu_{\max} - \mu_{\min})/\mu_{\max} \cdot 100\%$); Tab. 5 i 6. Wstępne jakościowe rozeznanie charakteru występujących efektów międzypierwiastkowych przeprowadzono na podstawie wzajemnego położenia linii spektralnych oraz krawędzi absorpcji pierwiastka oznaczanego i pierwiastków osnowy w najbliższym sąsiedztwie pierwiastka oznaczanego.

Ocena przeprowadzona w ten sposób pozwoliła przewidzieć wszystkie efekty specyficzne, czyli efekty absorpcyjne ujemne, oraz efekty rzeczywistego wzmocnienia. Bardziej wnikliwa ocena efektów międzypierwiastkowych, pozwalająca uściślić ocenę wstępną i wyodrębnić najbardziej znaczące wpływy absorpcyjne – niespecyficzne, czyli efekty absorpcji ujemnej i dodatniej, została przeprowadzona, przy uwzględnieniu składu chemicznego próbek, w oparciu o różnice w masowych współczynnikach absorpcji pierwiastka oznaczanego i pierwiastków osnowy dla promieniowania fluorescencyjnego pierwiastka oznaczanego. Aby ułatwić identyfikację wpływów i prawidłowo ocenić ich wielkość, oprócz porównania sumarycznych masowych współczynników absorpcji, w przypadku tak skomplikowanych materiałów jakimi są stopy wieloskładnikowe, zostały ponadto rozpatrzone szczegółowo ich składowe, czyli absorpcje promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków przez poszczególne składniki osnowy.

Tabela 6. Program maksimum – zróżnicowanie sumarycznych masowych współczynników absorpcji ($\Delta\mu$) promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków przez stopy na osnowie żelaza, niklu i kobaltu

Table 6. Maximum programme – diversity in total mass coefficients of absorption ($\Delta\mu$) of characteristic radiation of determined elements by iron, nickel and cobalt-based alloys

Linia analityczna	$\Delta\mu$, (%)			
	Wszystkie stopy	Osnowa		
		Fe	Co	Ni
MoK β	32,6	17,5	25,0	30,6
NbK α	30,1	9,1	20,0	29,5
ZrK α	24,4	0,64	19,0	23,9
ReL α	4,4	-	-	4,4
WL α	15,9	13,0	6,6	14,1
TaL α	69,0	16,3	22,9	54,6
CuK α	74,3	42,6	24,6	58,3
HfL α	39,9	-	-	39,9
NiK β	74,9	42,7	24,7	59,3
CoK β	72,1	46,3	32,2	55,6
FeK β	73,4	59,3	23,6	48,3
MnK α	56,5	36,7	27,3	54,7
CrK β	56,5	36,7	27,3	54,7
VK α	55,0	26,1	26,5	49,9
TiK α	54,5	25,2	19,9	49,6
PK α	31,8	12,1	21,0	30,3
SiK α	22,9	16,0	6,8	20,0
AlK α	17,5	9,3	6,7	12,6
SK α	36,8	12,4	29,0	34,2

Z uwagi na fakt występowania oddziaływania na efekt charakterystyczny dla danej pary pierwiastek oznaczany – pierwiastek matrycowy pozostałych pierwiastków matrycowych obecnych w analizowanym materiale, uwzględniona także została możliwość wystąpienia (zwłaszcza w przypadku pierwiastków podstawowych) efektów nadzwyczajnych, tzw. efektów odwróconej absorpcji lub odwróconego wzmocnienia, które działają tak, jak odpowiednio – efekt wzmocnienia i efekt absorpcji (efekty zmieniające znaki współczynników korekcyjnych).

W ujednolicony sposób (opisany poniżej przykładowo dla kobaltu) przedstawiono charakterystykę możliwych wpływów absorpcyjnych i wzmocnienia występujących podczas oznaczania wszystkich składników stopów wieloskładnikowych.

Identyfikacja wpływów międzypierwiastkowych występujących podczas oznaczania kobaltu

Zawartość kobaltu w zbiorze próbek minimum nie przekracza 50%, natomiast w zbiorze maksimum, do którego włączono także typowe stopy kobaltu, górny poziom zawartości tego pierwiastka przekracza 60%. Rozkład zawartości kobaltu w zakresie kalibracji jest w miarę równomierny. Przy tradycyjnej kalibracji, bez korekcji wpływów, odchylenie standardowe wykresów, w obu wersjach programu wynosi około 3%. Porównując zbiory próbek przynależnych do programów minimum i maksimum można zauważyć, że pomimo, iż wyższa zawartość kobaltu jest tylko w stopach zbioru maksimum, w których podstawowym składnikiem jest kobalt, to zróżnicowanie sumarycznych masowych współczynników absorpcji ($\Delta\mu$) promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ w obu zbiorach jest znaczące:

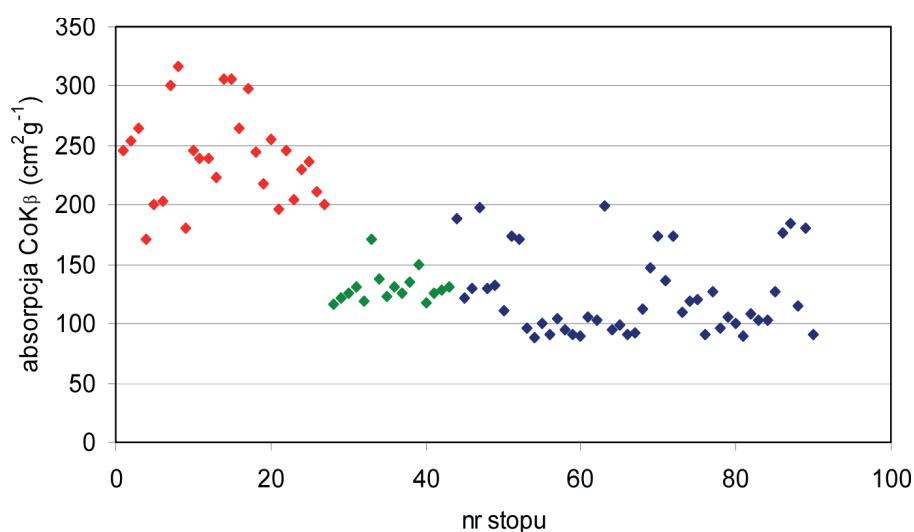
Program minimum	Zakres Co, (%)	$\Delta\mu$, (%)
osnowa Fe	0,010÷48,80	30,6
osnowa Co	23,88÷49,40	28,5
osnowa Ni	0,020÷33,46	44,0
wszystkie stopy	0,010÷49,40	54,6

Program maksimum	Zakres Co, (%)	$\Delta\mu$, (%)
osnowa Fe	0,010÷48,80	46,3
osnowa Co	23,88÷63,52	32,2
osnowa Ni	0,013÷33,46	55,6
wszystkie stopy	0,010÷63,52	72,1

Wstępna identyfikacja wpływów – według danych tabelarycznych:

- wzmożenie – przez promieniowanie HfLa, TaLa i ewentualnie NiK β ,
- absorpcja – największa absorpcja przez Fe, Mn (mała zawartość), Cr, V, Ti oraz nieznacznie mniejsza przez pierwiastki ciężkie – Re, W, Ta, Hf i Mo; należy brać pod uwagę również samoabsorbencję przez Co.

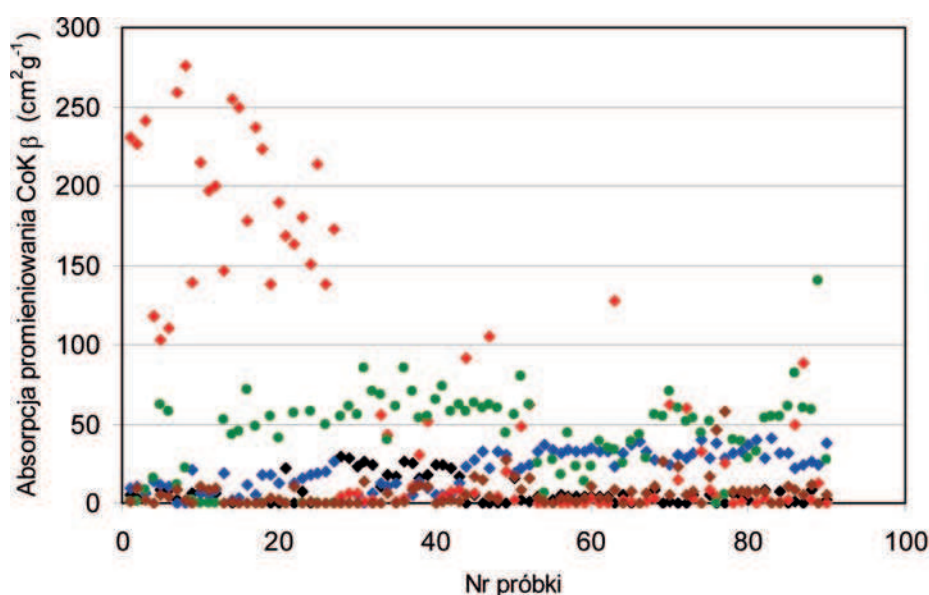
Zróżnicowanie sumarycznych masowych współczynników absorpcji przez stopy promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ wynosi 55% (dla zbioru minimum) i 72% (dla zbioru maksimum – Rys. 3). Spośród wszystkich składników stopów, w stopach, w których głównym składnikiem jest żelazo, pierwiastek ten jest pierwiastkiem absorbującym promieniowanie charakterystyczne kobaltu w sposób najbardziej znaczący i zarazem najbardziej zmienny; (Rys. 4, Tab. 7a i 7b).



♦ – stopy na osnowie Fe; Fe-based alloys; ♦ – stopy na osnowie Co; Co-based alloys; ♦ – stopy na osnowie Ni; Ni-based alloys

Rys. 3. Absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez badane stopy; program maksimum

Fig. 3. Absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by the examined alloys; maximum programme



σ – odchylenie standardowe charakteryzujące zróżnicowanie absorpcji promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez poszczególne składniki stopów tworzących zbiór maksimum

	σ (%)
Mo	9,23
Nb	2,13
Zr	0,077
Re	1,60
W	8,15
Ta	3,79
Cu	0,44
Hf	0,48
Ni	12,21
Co	8,33
Fe	86,80
Mn	1,53
Cr	26,07
V	1,72
Ti	3,22
P	0,0093
Si	0,26
Al	1,10
S	0,012

Rys. 4. Absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez wybrane składniki badanych stopów; program maksimum

Fig. 4. Absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by selected components of the examined alloys; maximum programme

Tabela 7a. Zróżnicowanie absorpcji promieniowania CoK $\beta_{1,3}$; program minimumTable 7a. Diversity in absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation; minimum programme

CoK $\beta_{1,3}$	Program minimum ; $\mu^{\text{CoK}\beta}$ (cm 2 ·g $^{-1}$)				
	Osnowa Fe	Osnowa Co	Osnowa Ni	Osnowa Cr	Osnowa (Fe+Co+Ni+Cr)
Mo	2,16	4,68	8,18	0,14	4,96
Nb	1,57	1,06	0,35	0,35	1,00
Zr	0,0016	0,0041	0,0007	0	0,0019
Re	0	0	0	0	0
W	0,85	16,34	1,83	0	4,82
Ta	0,087	0,018	0,0064	0	0,041
Cu	0,21	0,0094	0,50	0,0059	0,27
Hf	0	0	0	0	0
Ni	15,45	10,96	23,16	23,70	17,23
Co	5,58	16,97	2,73	0,0091	7,19
Fe	143,81	28,29	59,25	12,45	85,85
Mn	1,61	2,80	2,16	2,18	2,09
Cr	34,15	56,65	69,42	139,97	52,33
V	0,47	0,018	0,070	0	0,22
Ti	0,58	1,02	1,91	0	1,17
P	0,0066	0,0091	0,010	0,0022	0,0085
Si	0,39	0,29	0,26	0,87	0,32
Al	0,055	0,067	0,10	0	0,076
S	0,0015	0,0069	0,0046	0,010	0,0039
$\Sigma\mu_{\text{stopy}}$	206,98	139,19	169,96	179,69	177,59

osnowaFe – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez stopy na osnowie Fe

osnowa Co – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez stopy na osnowie Co

osnowa Ni – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez stopy na osnowie Ni

osnowa Cr – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez stopy na osnowie Cr

osnowa (Fe+Co+Ni+Cr) – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez wszystkie stopy

Fe matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by Fe-based alloys

Co matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by Co-based alloys

Ni matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by Ni based alloys

Cr matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by Cr based alloys

(Fe+Co+Ni+Cr) matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by all alloys

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca} - (\text{Co+Fe})} < \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Fe}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$57,59 \quad 143,81 \quad 5,58$$

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca} - (\text{Co+Co})} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$102,25 \quad 16,97 \quad 16,97$$

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca} - (\text{Co+Ni})} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Ni}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$144,07 \quad 23,16 \quad 2,73$$

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca} - (\text{Co+Cr})} < \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Cr}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$39,71 \quad 139,97 \quad 0,009$$

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca} - (\text{Co+Ni})} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Ni}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$153,17 \quad 17,23 \quad 7,19$$

W pozostałych stopach absorpcja przez chrom, nikiel i żelazo jest na zbliżonym poziomie. W stopach, w których głównym składnikiem jest kobalt, nie można także pominąć zmiennego wpływu samoabsorpcji. Należy także mieć na uwadze obecność efektu wzmocnienia bezpośredniego przez promieniowanie NiK β i TaL α , oraz efektu wzmocnienia pośredniego wynikającego z możliwości dodatkowego wzbudzenia promieniowania NiK $\beta_{1,3}$ przez promieniowanie WL α .

Przypadek szczególny, dotyczący siedmiu stopów położonych w centralnej części wykresu (Rys. 5):

Przy różnicy w zawartości Co wynoszącej 15%, otrzymano natężenie promieniowania praktycznie na tym samym poziomie. W zależności od wielkości absorpcji, uzyskano dla tych stopów wyniki zaniżone nawet o 14% i zawyżone o prawie 4%. Ponieważ uzyskano regularną, liniową zależność między wielkością absorpcji,

a błędem analizy, można było przyjąć, że zaistniała sytuację odpowiadają przede wszystkim efekty absorpcyjne.

Decyzja dotycząca uwzględnionych korekcyjnych po przeanalizowaniu położenia linii spektralnych i progów absorpcji, tabel 5 i 6, tabel 7a i 7b oraz przynależnych do nich zależności, rysunków 3 i 4 oraz zależności między zawartościami procentowymi kobaltu i innych składników:

- program minimum – korekcja wpływów absorpcyjnych Fe, Ni, Cr, Mo, Nb, Co, Cu, Ti,
- program maksimum – korekcja wpływów absorpcyjnych Fe, Co, Cr, Ni, Mo, W, Nb, Cu, Ti, Ta, V, Mn, Al.

Ostatecznego wyboru wpływów wymagających skorygowania (zwłaszcza wpływów wzmocnienia) oraz interpretacji efektów nadzwyczajnych dokonano w

Tabela 7b. Zróżnicowanie absorpcji promieniowania CoK $\beta_{1,3}$; program maksimumTable 7b. Diversity in absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation; maximum programme

CoK β	Program maksimum ; $\mu^{\text{CoK}\beta}$ (cm ² g ⁻¹)				
	Osnowa Fe	Osnowa Co	Osnowa Ni	Osnowa Cr	Osnowa (Fe+Co+Ni+Cr)
Mo	3,01	3,57	9,36	0,14	6,43
Nb	0,75	0,89	0,93	0,35	0,87
Zr	0,0007	0,039	0,029	0	0,022
Re	0	0	0,53	0	0,28
W	1,73	14,90	4,97	0	5,76
Ta	0,039	0,48	2,25	0	1,27
Cu	0,24	0,013	0,18	0,0059	0,17
Hf	0	0	0,19	0	0,10
Ni	11,23	6,68	30,69	23,70	20,59
Co	3,97	21,89	2,97	0,0091	6,63
Fe	189,53	14,77	19,10	12,45	69,46
Mn	1,72	2,57	0,92	2,18	1,45
Cr	26,10	63,74	45,73	139,97	43,04
V	1,39	0,012	0,17	0	0,51
Ti	0,65	0,47	3,61	0	2,17
P	0,011	0,0058	0,0052	0,0022	0,0072
Si	0,27	0,35	0,13	0,87	0,21
Al	0,035	0,061	1,22	0	0,66
S	0,0077	0,0062	0,0039	0,010	0,0055
$\Sigma\mu_{\text{stopy}}$	240,68	130,46	123,00	179,69	159,63

osnowaFe – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez stopy na osnowie Fe

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca}-(\text{Co}+\text{Fe})} < \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Fe}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

osnowa Co – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez stopy na osnowie Co

$$47,18 \quad 189,53 \quad 3,97$$

osnowa Ni – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez stopy na osnowie Ni

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca}-(\text{Co}+\text{Co})} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}} = \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$86,68 \quad 21,89 \quad 21,89$$

osnowa Cr – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez stopy na osnowie Cr

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca}-(\text{Co}+\text{Ni})} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Ni}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$89,34 \quad 30,69 \quad 2,97$$

osnowa (Fe+Co+Ni+Cr) – średnia absorpcja promieniowania CoK $\beta_{1,3}$ przez wszystkie stopy

Fe matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by Fe based alloys

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca}-(\text{Co}+\text{Cr})} < \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Cr}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$39,71 \quad 139,97 \quad 0,009$$

Co matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by Co based alloys

Ni matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by Ni based alloys

$$\mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{matryca}-(\text{Co}+\text{Ni})} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Ni}} > \mu^{\text{CoK}\beta}_{\text{Co}}$$

$$132,41 \quad 20,59 \quad 6,63$$

Cr matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by Cr based alloys

(Fe+Co+Ni+Cr) matrix – average absorption of CoK $\beta_{1,3}$ radiation by all alloys

trakcie prowadzenia matematycznej korekcji. W tabeli 8 zamieszczono zidentyfikowane wpływy absorpcyjne i wzmocnienia, które należy skorygować w przypadku wykorzystania tradycyjnej kalibracji empirycznej i przy użyciu do korekcji wpływów współczynników wyznaczonych za pomocą analizy regresyjnej.

4. OPTIMALIZACJA METOD KOREKCJI WPLYWÓW MIĘDZYPIERWIASTKOWYCH ZA POMOCĄ RÓŻNYCH TYPÓW RÓWNAŃ EMPIRYCZNYCH I TEORETYCZNYCH I OCENA ICH EFEKTYWNOŚCI

W zależności od korygowanych wpływów i sposobu prowadzenia korekcji, podstawowe równanie:

$$C_i = (a_i + b_i I_i) \left(1 + k_i + \sum \alpha_{ij} F_j + \sum q_{ij} F_j F_k + \frac{\sum r_{ij} F_j}{1 + W_i/100} \right) + \beta_{ij} F_j + \sum d_{ij} F_j F_k + c_i$$

$$F = I_j, I_k, C_j \text{ lub } C_k \quad (2)$$

I – natężenie promieniowania

C – zawartość procentowa

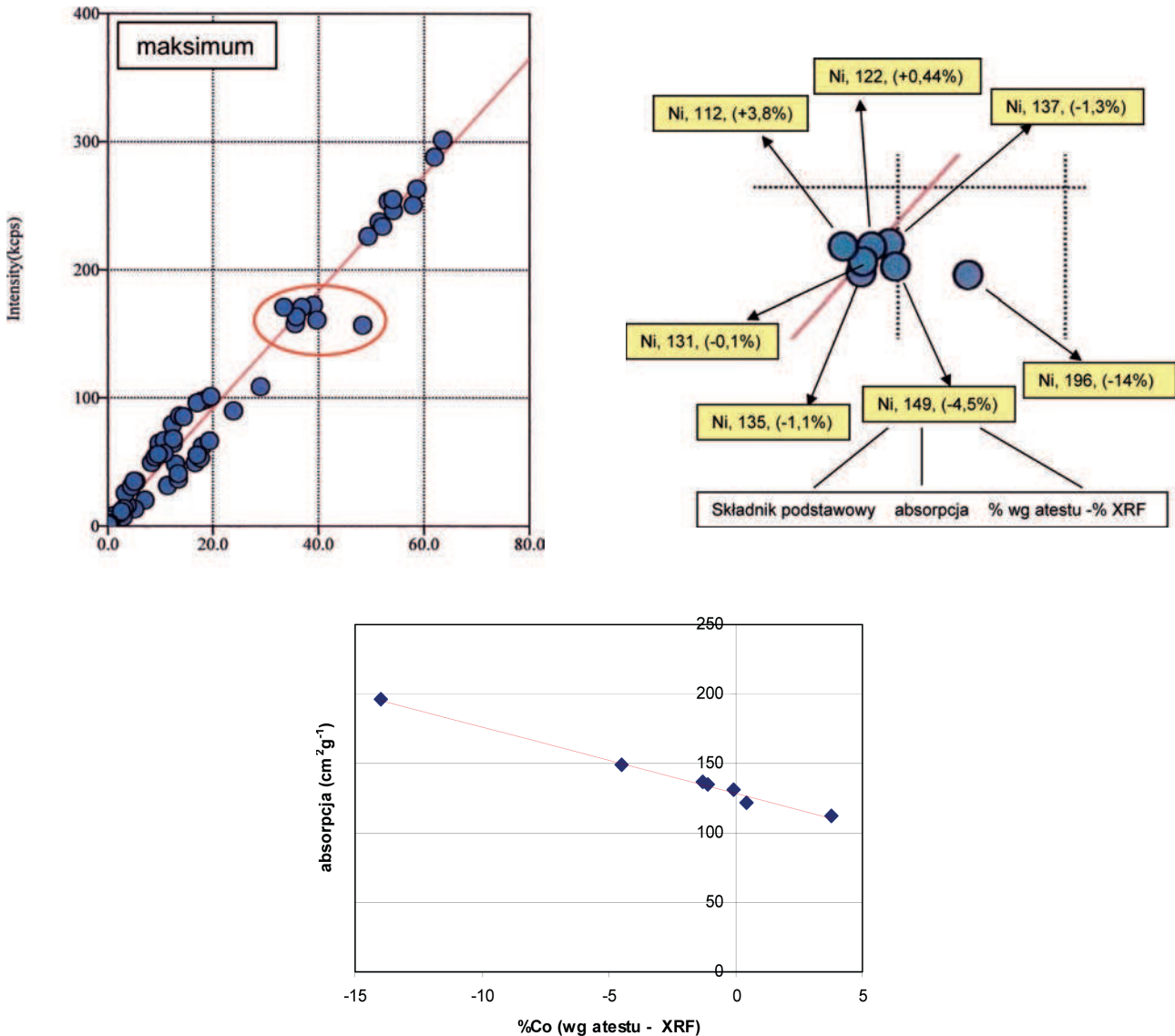
α, q, r, d – współczynniki korygujące wpływy międzypierwiastkowe

β – współczynnik korygujący interferencje spektralne

i – dotyczy pierwiastka oznaczanego

j, k – dotyczy pierwiastków wywierających wpływ

miało postać bardziej rozwiniętą lub bardziej prostą, i mogło być przekształcone na przykład w równanie



Rys. 5. Oznaczenie kobaltu; ilustracja przypadku szczególnego dotyczącego analizy siedmiu stopów ze zbioru maksimum
 Fig. 5. Determination of cobalt; illustration of special case concerning the analysis of seven alloys from the maximum set

de Jongha, albo w równaniu Lachance-Trailla, albo w równaniu według modelu japońskiego JIS. Możliwe również było przekształcenie równania podstawowego w równanie Raspberry-Heinricha lub Claisse-Quintina, które pozwalają oddzielnie korygować wpływy wzmocnienia.

O ile trzy pierwsze równania mogą korzystać zarówno ze współczynników teoretycznych, jak i współczynników wyliczanych przy użyciu analizy regresyjnej, o tyle dwa kolejne mogą wykorzystywać tylko współczynniki wyliczane przy użyciu analizy regresyjnej. W oryginalnym równaniu de Jongha, z teoretycznymi współczynnikami wpływu, korekcja jest prowadzona z użyciem wszystkich składników za wyjątkiem składnika podstawowego; równanie ma postać liniową.

W oryginalnym równaniu Lachance-Trailla, z teoretycznymi współczynnikami wpływu, korekcja jest prowadzona z użyciem wszystkich składników za wyjątkiem składnika oznaczanego; równanie ma postać liniową. W oryginalnym równaniu JIS (Japanese Industrial Standard Method) z teoretycznymi współczynnikami wpływu, korekcja jest prowadzona z użyciem wszystkich składników za wyjątkiem składnika pod-

stawowego i składnika oznaczanego; równanie może mieć postać liniową, kwadratową lub sześcienną. Mając na uwadze fakt, że w niektórych, odosobnionych pod względem składu, stopach tworzących oba zbiory próbek, występują stosunkowo duże zawartości innych – poza podstawowymi – składników, prowadząc korekcję wpływów absorpcyjnych należało uwzględnić w poszczególnych równaniach współczynniki odpowiedzialne za ich wkład w absorpcję sumaryczną. Wykorzystując wyniki przeprowadzonej teoretycznej identyfikacji i oceny wielkości wpływów międzypierwiastkowych, oraz przyjmując jako punkt odniesienia wyniki oznaczania poszczególnych składników uzyskane przy użyciu kalibracji teoretycznej typu FP przeprowadzono matematyczną korekcję wpływów za pomocą równań empirycznych ze współczynnikami teoretycznymi oraz współczynnikami wyliczanych przy użyciu analizy regresyjnej.

Kalibrację typu FP oraz korekcję wpływów za pomocą równania de Jongha przeprowadzono przy wykorzystaniu oprogramowania dwóch spektrometrów: spektrometru ZSX Primus II firmy Rigaku oraz spektrometru PW 2424 MagiX firmy Panalytical; na spektrometrach

Tabela 8. Zidentyfikowane wpływy absorpcyjne i wzmocnienia, które należy skorygować w przypadku wykorzystania tradycyjnej kalibracji empirycznej i przy użyciu do korekcji współczynników wyznaczonych za pomocą analizy regresyjnej

Table 8. Identified absorption effects and amplifications to be corrected with use of coefficients determined by regressive analysis in case of application of the conventional empirical calibration

Oznaczany składnik	Wersja programu	Zidentyfikowane wpływy	
		absorpcyjne	wzmocnienia
Mo	min.	Ni, Co, Fe, W, Nb, Cr, V, Ti	brak
	max.	Ni, Co, W, Nb, Cr, Ti, Ta, Re, Hf, Al, Fe-?	brak
Nb	min.	Ni, Co, W, Cr	MoK β_1
	max.	Ni, Fe, W, Cr, Ta, Ti, Al, Co-?	MoK β_1
Zr	min.	W, Mo, Cu, Ti	NbK β_1
	max.	W, Cu, Ni, Cr, Fe, Re, Hf, Mo-?	NbK β_1
W	min.	Co, Ni,	brak
	max.	Co, Ni Cr, Fe	brak
Ta	min.	Co, Ni-?, Fe-?	ReL β_1
	max.	Co, Ni Cr, Fe, Mo, Cu, Re, Hf	ReL β_1
Cu	min.	Ni, Co, Cr	TaL β
	max.	Fe, Mo, Co, Cr, Ta, W, Ti, Al, Nb	TaL β
Ni	min.	Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Cu	WL α
	max.	Fe, Co, Cr, Ni, Mo, Al, Cu, Ti, Nb	WL α , ReL α -?
Co	min.	Fe, Ni, Cr, Mo, Nb, Co, Cu, Ti	NiK β – bezpośrednie WL α -NiK $\beta_{1,3}$ – pośrednie
	max.	Fe, Co, Cr, Ni, Mo, W, Nb, Cu, Ti, Ta, V, Mn, Al	NiK β , TaL α , HfL α -? – bezpośrednie WL α -NiK $\beta_{1,3}$ – pośrednie
Fe	min.	Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, Cu, Mn, Nb	NiK α , CoK β – bezpośrednie, NiK β -Co β i WL α -NiK α – pośrednie, wzmocnienie pozorne
	max.	Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, Cu, Ta, Nb, Al, Ta, V, Re, Hf	NiK α , CoK β – bezpośrednie, NiK β -Co β i WL α -NiK α – pośrednie, wzmocnienie pozorne
Mn	min.	Fe, Ni, Co, Mo, W, Nb, Cu	CoK α
	max.	Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W, Cu, Nb	CoK α
Cr	min.	Fe, Ni, Co, Mo, W, Cr, Ti	FeK α – bezpośrednie NiK α -FeK α i CoK β -FeK α – pośrednie
	max.	Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W, Cu, Nb, Ta, V, Al, Re, Hf	FeK α – bezpośrednie NiK α -FeK α i CoK β -FeK α – pośrednie
V	min.	Mo, Cu	MnK α
	max.	Mo, Cu, Ta, Nb, Al, W, Co, Fe, Re, Hf	MnK α
Ti	min.	Fe, Co, Mo, W, Cr	CrK α
	max.	Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W, Cu, Ta, Nb, Al, Hf, Re	CrK α
P	min.	Ni, Co, W, Cr, Fe	brak
	max.	Fe, W, Mo, Co, Ni, Ti, Cr-?	brak
Si	min.	Ni, Cr, Fe, Ti	brak
	max.	Mo, Cr, Ni, W, Al, Ti, Ta, Co, Fe, Re, Hf	brak
Al	min.	Cr, Mo, Fe	brak
	max.	Fe, Ni, Co, Ti, Mo, Ta, Cr, W, Cu, V, Nb	brak
S	min.	bez korekcji	brak
	max.	Co, Ni, Cr, Al, Ta, Cu, Ta, W	brak
Re	max.	bez korekcji	brak
Hf	max.	Ni, Co, Cr, Ta, Re	WL β

ZSX Primus II i PW 2424 MagiX wszystkie oznaczenia były prowadzone w identycznych warunkach pomiarowych, na tych samych powierzchniach próbek. Pozostałe korekcje prowadzono wyłącznie dla wyników uzyskanych dla spektrometru ZSX Primus II. Charakterystycznym jest to, że wprawdzie wartości teoretycznych współczynników odpowiedzialnych za korekcję danego wpływu mają dla poszczególnych równań inne wartości, ale znaki tych współczynników są takie same. Także współczynniki wyliczane dla równania de Jongha dla spektrometru ZSX Primus II i PW 2424 MagiX

mają inne wartości. Przyczyną tego jest inna geometria obu spektrometrów i odmienny sposób liczenia rozkładu widma rentgenowskiego. Ponieważ oryginalne równania de Jongha, Lachance-Trailla i JIS nie uwzględniają odpowiednio – wpływu składnika podstawowego, wpływu składnika oznaczanego, lub wpływu zarówno składnika podstawowego jak i oznaczanego, a w badanych stopach, w zależności od gatunku, podstawowym składnikiem jest nikiel, kobalt, żelazo lub chrom, koniecznym było uzupełnienie oryginalnych równań o współczynniki odpowiedzialne za wymienione wpływy,

wyliczane przy użyciu analizy regresyjnej. W przypadku wykorzystania do korekcji wpływów równania wyłączenie ze współczynnikami wyliczonymi przy użyciu analizy regresyjnej, wprowadzono do niego współczynniki „iloczynowe” odpowiedzialne za korekcję silnych wpływów o podobnym charakterze efektotwórczym (współczynniki typu D_{jk} oraz w uzasadnionych przypadkach współczynniki D_{ij}).

Poniżej, w ujednolicony sposób, przedstawiono skuteczność korekcji za pomocą poszczególnych równań, wpływów występujących podczas oznaczania wybranych składników stopów wieloskładnikowych: Mo (jako przedstawiciela pierwiastków ciężkich), Ni, Co i Fe (jako podstawowych składników stopów) oraz P (jako przedstawiciela pierwiastków lekkich występujących w niedużych ilościach); Tab. 9÷13. Identyfikacyjny sposób postępowania zastosowano w odniesieniu do wszystkich oznaczanych w stopach składników. W tabelach 9÷13, literą P wyróżniono skuteczność równań dla spektrometru PW 2424 Magi'X, a kolorem szarym – rezultat osiągnięty dla równania korekcyjnego o największej skuteczności. W tabelach tych podano skuteczność korekcji poszczególnych równań dla programu minimum, dla 30 stopów z programu minimum w wersji programu maksimum oraz dla programu maksimum (90 wzorców). W tabelach 9÷13, dla obu wersji programowych, przyjęto następujące oznaczenia:

- atest – zawartości oznaczonego składnika według świadectw atestacji wzorców,
- kalibracja empiryczna – wyniki uzyskane przy użyciu tradycyjnej metody kalibracji bez korekcji empirycznej,
- kalibracja FP (R) – wyniki uzyskane przy użyciu kalibracji typu FP dla spektrometru ZSX Primus II,
- kalibracja FP (P) – wyniki uzyskane przy użyciu kalibracji typu FP dla spektrometru PW 2424 Magi'X,
- de Jongh (R) – kalibracja empiryczna + korekcja wpływów za pomocą równania de Jongha dla spektrometru ZSX Primus II (wersja optymalna według tabel 9÷13; wszystkie współczynniki teoretyczne lub współczynniki teoretyczne + empiryczne),
- de Jongh (P) – kalibracja empiryczna + korekcja wpływów za pomocą równania de Jongha dla spektrometru PW 2424 Magi'X (wszystkie współczynniki teoretyczne),
- Lachance-Traill – kalibracja empiryczna + korekcja wpływów za pomocą równania Lachance-Trailla, (wersja optymalna według tabel 9÷13; wszystkie współczynniki teoretyczne lub współczynniki teoretyczne + empiryczne),
- JIS – kalibracja empiryczna + korekcja wpływów za pomocą równania JIS (Japanese Industrial Standard Method), (wersja optymalna według tabel 9÷13; wszystkie współczynniki teoretyczne lub współczynniki teoretyczne + empiryczne),
- regresja – kalibracja empiryczna + korekcja wpływów za pomocą równania ze wszystkimi współczynnikami empirycznymi wyznaczanymi przy użyciu analizy regresyjnej,
- po korekcji interferencji – kalibracja empiryczna + wyłącznie korekcja interferencji spektralnych.

Podsumowanie skuteczności korekcji wpływów obecnych podczas oznaczania molibdenu metodą WD XRF (Tab. 9)

- uwzględnienie wyłącznie interferencji linii $MoK\beta_1$ i $NbK\beta_1$, w przypadku spektrometru ZSX Primus

II wnosi nieznaczną poprawę dokładności wyników (zwłaszcza w wersji programowej minimum); w przypadku spektrometru PW 2424 Magi'X poprawa ta jest niezauważalna,

- skuteczność oryginalnych równań de Jongha i Lachance-Trailla jest zbliżona,
- wprowadzenie do oryginalnego równania de Jongha współczynnika empirycznego korygującego wpływ absorpcyjny niklu nie zwiększa skuteczności korekcyjnej tego równania,
- skuteczność korekcyjna oryginalnego równania de Jongha dla spektrometru ZSX Primus II jest wyraźnie większa niż skuteczność tego równania dla spektrometru PW 2424 Magi'X,
- wprowadzenie do oryginalnego równania Lachance-Trailla współczynnika empirycznego korygującego wpływ samoabsorpcji przez molibden zwiększa skuteczność korekcyjną tego równania,
- równanie kwadratowe JIS z wprowadzonym dodatkowo współczynnikiem empirycznym korygującym wpływ samoabsorpcji przez molibden jest optymalnym rozwiązaniem – odchylenie standardowe wynosi odpowiednio 0,023% (program minimum) i 0,031% (program maksimum 30 z 90),
- wśród oryginalnych równań największą skuteczność ma równanie JIS,
- wyniki uzyskane przy zastosowaniu kalibracji typu FP są porównywalne do wyników uzyskanych po zastosowaniu do korekcji wpływów oryginalnych równań de Jongha i Lachance-Trailla,
- zastosowanie kalibracji typu FP w wersji spektrometru ZSX Primus II pozwala uzyskać wyniki o większym stopniu dokładności niż ma to miejsce w przypadku użycia wersji kalibracji FP spektrometru PW 2424 Magi'X,
- wprowadzenie do równania empirycznego ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej współczynnika D_{NiFe} (program minimum) lub D_{NiFe} i D_{MoW} (program maksimum) tylko w nieznacznym stopniu zwiększa skuteczność korekcyjną tego równania.
- Decyzja – optymalne jest oznaczanie molibdenu według programu minimum (równanie kwadratowe JIS z wprowadzonym dodatkowo współczynnikiem empirycznym korygującym wpływ samoabsorpcji przez molibden).

Podsumowanie skuteczności korekcji wpływów obecnych podczas oznaczania niklu metodą WD XRF (Tab. 10)

- wpływ interferencji spektralnych na dokładność uzyskiwanych wyników nie jest duży; skorygowanie, wymienionych w tabeli 10 interferencji, zmniejsza wartość odchylenia standardowego tylko o około 10%,
- w obrębie poszczególnych wersji programowych, zastosowanie do korekcji wpływów równań de Jongha i Lachance-Trailla z teoretycznymi współczynnikami wpływu ma zbliżoną skuteczność,
- wykorzystanie oryginalnego, kwadratowego równania JIS prowadzi do wyników obciążonych większym błędem, zwłaszcza w wersji programu maksimum; odchylenie standardowe w wersji minimum jest większe o 30%, a w wersji maksimum o 65% od wielkości uzyskanych dla równania de Jongha i Lachance-Trailla,
- rozszerzenie równania de Jongha z teoretycznymi współczynnikami, o współczynnik empiryczny kory-

gujący wpływ żelaza, wyraźnie zwiększa dokładność wyników,

- rozszerzenie równania Lachance-Trailla z teoretycznymi współczynnikami, o współczynnik empiryczny korygujący wpływ samoabsorpcji przez nikiel, zwiększa dokładność wyników, ale tylko w przypadku programu maksimum (30 z 90 i 90),
- rozszerzenie kwadratowego równania JIS z teoretycznymi współczynnikami, o współczynniki empiryczne korygujące wpływ żelaza i wpływ samoabsorpcji przez nikiel, wyraźnie zwiększa dokładność wyników; w przypadku wersji programowej maksimum uzyskano wyniki zbliżone do tych jakie otrzymano dla zmodyfikowanych równań de Jongha i Lachance-Trailla, natomiast w wersji programowej minimum wartość odchylenia standardowego (0,11%) wskazuje na najmniejszy błąd analizy (rozwiązanie optymalne),
- zastosowanie równań empirycznych wyłącznie ze współczynnikami wyznaczanymi przy użyciu analizy regresyjnej pozwala uzyskać wyniki zbliżone do tych jakie uzyskano stosując optymalną wersję równania JIS; wprowadzenie do tych równań dla wolframu współczynników R_{jk} (przekształcenie w równanie Raspberry-Heinricha) lub wprowadzenie współczynników iloczynowych typu D_{jk} (Mo-W, Mo-Nb, W-Ta) nie zmienia dokładności uzyskiwanych wyników,
- wykorzystanie do oznaczania niklu kalibracji typu FP pozwala, w obu wersjach programowych, uzyskać wyniki o dokładności zbliżonej do tej jaką uzyskano stosując zarówno optymalną wersję równania JIS, jak i stosując równania empiryczne wyłącznie ze współczynnikami wyznaczanymi przy użyciu analizy regresyjnej,
- porównując wyniki otrzymane dla dwóch różnych programów kalibracji typu FP, można zauważyć, że rezultaty uzyskane dla spektrometru ZSX Primus II są zdecydowanie korzystniejsze; ta sama uwaga dotyczy także rezultatów uzyskanych dla oryginalnych postaci równań de Jongha.
- **Decyzja** – wskazane jest prowadzenie oznaczania zawartości niklu w stopach wieloskładnikowych w wersji programowej minimum, według krzywej kalibracyjnej typu FP; można też wykorzystać do korekcji wpływów równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej (pod warunkiem posiadania odpowiednio licznego zbioru wzorców) lub równanie kwadratowe JIS po dokonaniu jego modyfikacji o współczynniki pozwalające uwzględnić wpływ żelaza i wpływ samoabsorpcji.

Podsumowanie skuteczności korekcji wpływów obecnych podczas oznaczania kobaltu metodą WD XRF (Tab. 11)

- skorygowanie, resztkowej interferencji z linią $K\alpha$ niklu, zmniejsza w obu wersjach programu wartość odchylenia standardowego wykresu o 25%, z 3 do 2,25%; efekt korekcji widoczny jest zwłaszcza dla tych stopów, w których nikiel jest składnikiem podstawowym,
- efektywność korekcji interferencji spektralnych w przypadku oznaczeń prowadzonych na spektrometrze ZSX Primus II jest wyraźnie większa niż w przypadku wykorzystania spektrometru PW 2424 MagiX,
- zastosowanie kalibracji typu FP dało pozytywne rezultaty; dla spektrometru ZSX Primus II odchylenie

standardowe wykresu wyniosło 0,20% (program minimum) i 0,25% (program maksimum 30z 90 i 90),

- zastosowanie kalibracji FP nie pozwala jednak oznaczać prawidłowo zawartości kobaltu w stopach dwu składnikowych Ni-Fe (ct iso124a) i Ni-Cr (mbh219x20500), zawierających około 0,01% Co; problematyczne jest także oznaczanie kobaltu w stopie dwuskładnikowym Co-Fe (iarm 326a) zawierającym 48,4% Co,
- dokładność wyników uzyskanych po przeprowadzeniu korekcji wpływów za pomocą oryginalnych równań de Jongha i Lachance-Trailla jest porównywalna, ale w odniesieniu do wyników z metody FP, jest nieznacznie gorsza,
- wprowadzenie do oryginalnego równania de Jongha współczynnika empirycznego korygującego wpływ niklu wnosi nieznaczną poprawę dokładności uzyskiwanych wyników,
- wprowadzenie natomiast do oryginalnego równania Lachance-Trailla współczynnika korygującego wpływ samoabsorpcji zmniejsza, w obu wersjach programowych, wartość odchylenia standardowego o 30%,
- także zastosowanie kwadratowego lub sześciennego równania JIS, w którym po modyfikacji uwzględniono wpływ samoabsorpcji, prowadzi do wyraźnie mniejszych wartości odchylenia standardowego,
- można również, z powodzeniem, stosować równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczanymi metodą analizy regresyjnej, pod warunkiem jednak, że uwzględnimy w nim wszystkie znaczące wpływy,
- zastosowanie równania Raspberry-Heinricha, pozwalającego skorygować w programie minimum wpływ wzmocnienia bezpośredniego przez promieniowanie $Ni\beta$ oraz w programie maksimum wpływ wzmocnienia przez promieniowanie $Ni\beta$ i $TaL\alpha$, nie zwiększa dokładności wyników (odchylenie standardowe wynosi odpowiednio 0,090% i 0,19%),
- zastosowanie równania Claisse-Quintina, pozwalającego skorygować wpływ wzmocnienia pośredniego (Q_{W-Ni}) także nie zmniejsza wartości odchylenia standardowego (0,083% i 0,157% odpowiednio); efekt wzmocnienia trzeciorzędowego można w tym przypadku pominąć,
- wprowadzenie do równania empirycznego ze współczynnikami wyznaczanymi metodą analizy regresyjnej, współczynników iloczynowych (D_{Fe-Cr} i D_{Ni-Cr} w wersji minimum oraz D_{Mo-W} i D_{Ni-Fe} w wersji maksimum) także tylko nieznacznie zwiększa dokładność wyników (odchylenie standardowe odpowiednio 0,078% i 0,167%).
- **Decyzja** – wskazane jest prowadzenie oznaczania zawartości kobaltu w stopach wieloskładnikowych w wersji programowej minimum, stosując do korekcji wpływów kwadratowe równanie JIS ze współczynnikiem korygującym wpływ samoabsorpcji lub równanie empiryczne ze współczynnikami korekcyjnymi wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej.

Podsumowanie skuteczności korekcji wpływów obecnych podczas oznaczania żelaza metodą WD XRF (Tab. 12)

- skorygowanie resztkowej interferencji z linią $CoK\alpha_{1,2}$ zmniejsza, w obu wersjach programu, wartość odchylenia standardowego wykresu w niedużym stopniu,
- wykorzystanie do korekcji wpływów oryginalnego równania de Jongha jest mało efektywne; modyfikacja równania polegająca na wprowadzeniu współ-

- czynnika empirycznego korygującego wpływ niklu, zwiększa zdolność korekcyjną równania, ale w niewystarczającym stopniu,
- ponownie zwraca uwagę dużo mniejsza skuteczność oryginalnego równania w wersji programu analitycznego spektrometru PW 2424 MagiX,
 - także skuteczność oryginalnego równania Lachance-Trailla nie jest zadowalająca; uzupełnienie równania o współczynnik empiryczny pozwalający skorygować wpływ samoabsorpcji przez żelazo, zwiększa dokładność wyników, ale tylko w wersji programu maksimum (30 z 90 i 90), tzn. w sytuacji, gdy zróżnicowanie zawartości żelaza w stopach jest duże,
 - wykorzystanie równania liniowego JIS w wersji programu minimum, zarówno w postaci oryginalnej jak i zmodyfikowanej, prowadzi do wyników obciążonych dużym błędem,
 - wykorzystanie równania kwadratowego JIS w postaci zmodyfikowanej (czyli po wprowadzeniu empirycznych współczynników korygujących wpływ niklu i wpływ samoabsorpcji) pozwala uzyskać wyniki o większej dokładności, niż to ma miejsce w przypadku stosowania zmodyfikowanych równań de Jongha i Lachance-Trailla,
 - skuteczność równań ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej (współczynniki typu A_{ij} , R_{ij} , Q_{ij} lub D_{ij}) jest różna:
 - w przypadku wersji programowej minimum i najprostszej wersji równania (wyłącznie ze współczynnikami A_{ij}) zastosowano jego postać liniową (postać kwadratowa nie zwiększała skuteczności równania); wartość odchylenia standardowego jest na poziomie wielkości uzyskanych dla zmodyfikowanych równań z teoretycznymi współczynnikami wpływu;
 - wprowadzenie do tego równania dla Ni i Co, zamiast współczynników A_{ij} , współczynniki R_{ij} korygujące efekt wzmocnienia bezpośredniego przez promieniowanie NiK α i CoK β (przekształcenie równania podstawowego w równanie Rasberry-Heinricha) zmniejsza wartość odchylenia standardowego z 0,43% do 0,35%;
 - z kolei wprowadzenie do równania podstawowego współczynnika typu iloczynowego – D_{Mo-W} sprawia, że równanie to ma mniejszą zdolność korekcyjną niż równanie Rasberry-Heinricha (odchylenie standardowe równe 0,41%),
 - zamiana równania podstawowego w równanie Claisse-Quintina, czyli wprowadzenie dodatkowo współczynników typu Q_{ij} pozwalających korygować efekty wzmocnienia pośredniego (wzmocnienia natężenia promieniowania NiK α przez promieniowanie WL α oraz natężenia promieniowania CoK β przez promieniowanie NiK β) pozwala uzyskać wyniki o dokładności zbliżonej do tej, jakie uzyskano stosując równanie Rasberry-Heinricha (odchylenie standardowe 0,34%),
 - w przypadku wersji programowej maksimum i najprostszej wersji równania (wyłącznie ze współczynnikami A_{ij}) korzystniejsze okazało się zastosowanie jego wersji kwadratowej (odchylenie standardowe równe 0,35% dla opcji 30 z 90 oraz 0,27% dla opcji 90);
 - przekształcenie równania podstawowego w równanie Rasberry-Heinricha, przy znacznie zróżnicowanym składzie chemicznym stopów ze zbioru maxi-

mum, prowadzi do wyników obciążonych znacznie większym błędem (ponad dwukrotnie większa wartość odchylenia standardowego – 0,64%),

- zastosowanie równania Claisse-Quintina (Q_{Ni-Co} , Q_{W-Ni}) lub równania ze współczynnikami iloczynowymi (D_{Mo-W} , D_{Ni-cr}) w minimalnym stopniu poprawia skuteczność korekcji stwierdzonych wpływów; odchylenie standardowe wynosi odpowiednio – 0,267% i 0,268%;
- oceniając wyniki otrzymane przy wykorzystaniu kalibracji FP, można jednoznacznie stwierdzić, że dla obu wersji programowych są to wyniki o największym stopniu dokładności (wartości odchylen standardowych wyróżnione w tabeli 12 kolorem szarym).
- Decyzja – optymalnym rozwiązaniem jest oznaczanie zawartości żelaza w stopach wieloskładnikowych wykorzystując do tego celu kalibrację typu FP i stosując do korekcji interferencji spektralnych współczynniki wyznaczone również na drodze teoretycznej; oznaczanie żelaza można prowadzić zarówno według wersji programowej minimum jak i maksimum.

Podsumowanie skuteczności korekcji wpływów obecnych podczas oznaczania fosforu metodą WD XRF (Tab. 13)

- skorygowanie interferencji linii PK $\alpha_{1,2}$ z liniami MoLL, W-MG, Nb-LN wnosi widoczną poprawę dokładności uzyskiwanych wyników (zmiana wartości odchylenia standardowego dla programu minimum z 0,006 na 0,0035% oraz dla programu maksimum z 0,011 na 0,004%),
 - wykorzystanie kalibracji typu FP, w przypadku programu minimum prowadzi do wyników zbliżonych do tych jakie uzyskano stosując dla tradycyjnej kalibracji empirycznej wyłącznie korekcję interferencji spektralnych; w przypadku programu maksimum uzyskano wyniki o zbliżonym stopniu dokładności,
 - próba korekcji efektów absorpcyjnych za pomocą oryginalnych równań empirycznych z teoretycznymi współczynnikami wpływu, w przypadku programu minimum, nie zmienia dokładności wyników uzyskanych po skorygowaniu interferencji spektralnych; natomiast w przypadku programu maksimum, tylko dla równania kwadratowego JIS uzyskano mniejsze wartości odchylenia standardowego (0,0028% wobec wartości wyjściowej 0,0040%),
 - skuteczność korekcji porównywalną ze skutecznością równania JIS otrzymano dla równań empirycznych (zależności kwadratowych) ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; wersja programu minimum i maksimum prowadzi do wyników na tym samym poziomie dokładności.
 - Decyzja – optymalnym rozwiązaniem jest wykorzystanie do korekcji wpływów kwadratowego równania JIS lub również kwadratowego równania ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; można również stosować pozostałe równania oraz kalibrację typu FP, gdyż nie najwyższa wprawdzie dokładność uzyskiwanych wyników jest wystarczająca dla celów technologicznych. Oznaczenie najniższych zawartości fosforu w stopach ze zbioru maksimum nie jest możliwe, ponieważ granica oznaczalności fosforu jest na poziomie 6 ppm.
- W tabeli 14 zamieszczono, w skróconej formie, podsumowanie przeprowadzonych porównań skuteczności korekcyjnej przebadanych równań.

Tabela 9. Skuteczność korekcji wpływów absorpcyjnych obecnych podczas oznaczania molibdenu za pomocą równań empirycznych ze współczynnikami teoretycznymi i wyliczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; FP – kalibracja typu FP; R – spektrometr ZSX Primus II, P – spektrometr PW 2424 Magi'X

Table 9. Efficiency of correction of absorption effects present in the determination of molybdenum using empirical equations with theoretical coefficients and coefficients calculated by regressive analysis; FP – FP calibration; R – ZSX Primus II spectrometer, P – PW 2424 Magi'X spectrometer

Mo		Wpływy	Odchylenie standardowe (%)		
			Program minimum, 30 wzorców	Program maksimum, 30 z 90 wzorców	Program maksimum, 90 wzorców
bez korekcji – liniowe	R		0,152	0,240	0,280
bez korekcji – kwadratowe	R		0,148	0,227	0,292
bez korekcji – liniowe	P		0,160	0,220	0,294
po korekcji interferencji – liniowe	R	NbK β_1	0,147	0,201	0,264
	P	NbK β_1	0,158	0,219	0,294
de Jongh (współczynniki teoretyczne)	R		0,033	0,039	0,063
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,033	0,037	0,060
	P		0,052	0,039	0,108
Lachance-Traill (współczynniki teoretyczne)	R		0,034	0,044	0,062
	R	+ współczynnik empiryczny Mo	0,026	0,032	0,043
JIS – kwadratowe (współczynniki teoretyczne)	R		0,027	0,032	0,051
	R	+ współczynnik empiryczny Mo	0,023	0,031	0,049
	R	+ współczynniki empiryczne Mo i Ni	0,023	0,031	0,049
FP – kwadratowe	R		0,032	0,038	0,053
FP – liniowe	P		0,048	0,039	0,107
regresja – kwadratowe	R	Nb, Ni, Co, Fe, V, Ti, Cr, W	0,045		
		W, Nb, Co, Ni, Re, Cr, Al, Ti, Hf, Ta		0,031	0,051
	R	Nb, Ni, Co, Fe, V, Ti, Cr, W, Ni-Fe(D _{jk})	0,040		
	R	W, Nb, Co, Ni, Re, Cr, Al, Ti, Hf, Ta, Ni-Fe(D _{jk}), Mo-W (D _{ij})		0,031	0,047

Tabela 10. Skuteczność korekcji wpływów absorpcyjnych obecnych podczas oznaczania niklu za pomocą równań empirycznych ze współczynnikami teoretycznymi i wyliczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; FP – kalibracja typu FP; R – spektrometr ZSX Primus II, P – spektrometr PW 2424 Magi'X

Table 10. Efficiency of correction of absorption effects present in the determination of nickel using empirical equations with theoretical coefficients and coefficients calculated by regressive analysis; FP – FP calibration; R – ZSX Primus II spectrometer, P – PW 2424 Magi'X spectrometer

Ni		Wpływy	Odchylenie standardowe, (%)		
			Program minimum, 30	Program maksimum, 30 z 90	Program maksimum, 90
bez korekcji – liniowe	R		2,00	4,89	4,92
bez korekcji – liniowe	P		3,04	7,22	7,24
po korekcji interferencji – liniowe	R	WL α_1 , TaL α_1 , MoK $\alpha_{1,2}$ (II)**	1,86		4,53
	P	WL α_1 , TaL α_1 , MoK $\alpha_{1,2}$ (II)**	2,92	6,78	7,16
de Jongh (współczynniki empiryczne)	R		0,184	0,315	0,384
	R	+ współczynnik empiryczny Fe	0,141	0,220	0,288
	P		0,254, (0,262)*	0,455, (0,461)*	0,531
Lachance – Traill (współczynniki empiryczne)	R		0,190	0,376	0,430
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,189	0,269	0,308
JIS – kwadratowe (współczynniki empiryczne)	R		0,272	1,102	1,111
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,236	0,268	0,359
	R	+ współczynnik empiryczny Fe	0,146	1,132	1,218
	R	+ współczynniki empiryczne Fe i Ni	0,110	0,239	0,295
FP – liniowe	R		0,139		
FP – kwadratowe	R			0,174	0,229
FP – liniowe	P		0,277	0,317	0,374
regresja – liniowe (kwadratowe)	R	Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Cu	0,127 (0,128)		
		Fe, Co, Cr, Al, Cu, Ti, Ni, Mo, Nb		0,186	0,248 (0,246)

* – przy założeniu, że Fe jest pierwiastkiem podstawowym

** – korekcja tylko w programie maksimum

Tabela 11. Skuteczność korekcji wpływów absorpcyjnych obecnych podczas oznaczania kobaltu za pomocą równań empirycznych ze współczynnikami teoretycznymi i wyliczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; FP – kalibracja typu FP; R – spektrometr ZSX Primus II, P – spektrometr PW 2424 Magi'X

Table 11. Efficiency of correction of absorption effects present in the determination of cobalt using empirical equations with theoretical coefficients and coefficients calculated by regressive analysis; FP – FP calibration; R – ZSX Primus II spectrometer, P – PW 2424 Magi'X spectrometer

Co		Wpływy	Odchylenie standardowe, (%)		
			Program minimum, 30	Program maksimum, 30 z 90	Program maksimum, 90
bez korekcji – liniowe	R		3,22	3,56	3,00
bez korekcji – liniowe	P		3,24	4,01	3,20
po korekcji interferencji – liniowe	R	NiK $\alpha_{1,2}$	2,23		2,25
	P	NiK $\alpha_{1,2}$	3,10	3,72	2,94
de Jongh (współczynniki teoretyczne)	R		0,278	0,345	0,331
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,253	0,338	0,324
	P		0,311	0,419	0,369
Lachance – Traill (współczynniki teoretyczne)	R		0,260	0,343	0,340
	R	+ współczynnik empiryczny Co	0,184	0,246	0,262
JIS – kwadratowe* / sześciennie** (współczynniki teoretyczne)	R		0,190*	0,242**	0,297**
	R	+ współczynniki empiryczne Co i Ni	0,131*	0,148**	0,191**
	R	+ współczynnik empiryczny Co	0,145*	0,151**	0,194**
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,188*	0,231**	0,274**
FP – kwadratowe	R		0,203	0,245	0,249
FP – liniowe	P		0,280	0,312	0,266
regresja – kwadratowe	R	Ni, Fe, Cr, Mo, Cu, Co, Nb, Ti	0,083		
regresja – sześciennie	R	Fe, Cr, Co, Ni, Mo, W, Nb, Ta, V, Ti, Al, Cu, Mn		0,206	0,161

Tabela 12. Skuteczność korekcji wpływów absorpcyjnych obecnych podczas oznaczania żelaza za pomocą równań empirycznych ze współczynnikami teoretycznymi i wyliczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; FP – kalibracja typu FP; R – spektrometr ZSX Primus II, P – spektrometr PW 2424 Magi'X

Table 12. Efficiency of correction of absorption effects present in the determination of iron using empirical equations with theoretical coefficients and coefficients calculated by regressive analysis; FP – FP calibration; R – ZSX Primus II spectrometer, P – PW 2424 Magi'X spectrometer

Fe		Wpływy	Odchylenie standardowe, (%)		
			Program minimum, 30	Program maksimum, 30 z 90	Program maksimum, 90
bez korekcji – liniowe	R		4,77	5,32	5,15
bez korekcji – liniowe	P		5,36	5,61	5,29
po korekcji interferencji – liniowe	R	CoK $\alpha_{1,2}$	4,54		5,10
	P	CoK $\alpha_{1,2}$	5,03	5,61	5,33
de Jongh (współczynniki teoretyczne)	R		0,473	0,804	0,640
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,400	0,693	0,592
	P		0,782	0,990	0,830
Lachance – Traill (współczynniki teoretyczne)	R		0,461	0,988	0,823
	R	+ współczynnik empiryczny Fe	0,466	0,520	0,486
JIS – liniowe (współczynniki teoretyczne)			3,71	nie liczono	4,33
		+ współczynnik empiryczny Ni	3,00	nie liczono	4,32
		+ współczynniki empiryczne Ni i Fe	2,25	0,372	0,370
JIS – kwadratowe (współczynniki teoretyczne)	R		1,01	0,931	0,919
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,405	0,720	0,531
	R	+ współczynniki empiryczne Ni i Fe	0,357	0,372	0,372
FP – liniowe	R		0,192		
FP – kwadratowe	R			0,226	0,218
FP – liniowe	P		0,227	0,260	0,243
regresja – liniowe	R	Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, Cu, Mn, Nb	0,428		
regresja – kwadratowe	R	Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, Cu, Ta, Nb, Al, Ti, V, Re, Hf		0,354	0,271
regresja – liniowe	R	Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, Cu, Mn, Nb NiCo (Q _{ij}), WNi (Q _{ij})	0,343		
regresja – kwadratowe	R	Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, Cu, Ta, Nb, Al, Ti, V, Re, Hf, NiCo (Q _{ij}), WNi (Q _{ij})			0,267

Tabela 13. Skuteczność korekcji wpływów absorpcyjnych obecnych podczas oznaczania fosforu za pomocą równań empirycznych ze współczynnikami teoretycznymi i wyliczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; FP – kalibracja typu FP; R – spektrometr ZSX Primus II, P – spektrometr PW 2424 Magi'X

Table 13. Efficiency of correction of absorption effects present in the determination of phosphorus using empirical equations with theoretical coefficients and coefficients calculated by regressive analysis; FP – FP calibration; R – ZSX Primus II spectrometer, P – PW 2424 Magi'X spectrometer

P		Wpływy	Odchylenie standardowe, (%)		
			Program minimum, 30	Program maksimum, 30 z 90	Program maksimum, 90
bez korekcji – liniowe	R		0,0061	0,0065	0,0107
bez korekcji – kwadratowe	R				
bez korekcji – liniowe	P		0,0060	0,0171	0,0108
po korekcji interferencji – liniowe	R	MoLL, W-MG, Nb-LN	0,0035		0,0040
	P	MoLL, W-MG, Nb-LN	0,0034	0,0036	0,0040
de Jongh (współczynniki teoretyczne)	R		0,0035	0,0027	0,0035
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,0033	0,0028	0,0033
	P		0,0036	0,0025	0,0032
Lachance – Traill (współczynniki teoretyczne)	R		0,0035	0,0028	0,0037
JIS – kwadratowa (współczynniki teoretyczne)	R		0,0031	0,0027	0,0028
	R	+ współczynnik empiryczny Ni	0,0028	0,0027	0,0028
	R				
FP – liniowe	R		0,0034		
FP – kwadratowe	R			0,0031	0,0032
FP – liniowe	P		0,0036	0,0025	0,0032
regresja – kwadratowe	R	Ni, Co, W, Cr, Fe	0,0025		
		Fe, W, Mo, Co, Ni, Ti		0,0029	0,0026

Tabela 14. Wybór optymalnych sposobów postępowania podczas analizy stopów wieloskładnikowych

Table 14. Selection of optimum procedures for analysis of multi-component alloys

Oznaczany pierwiastek	Rozwiązanie optymalne	Rozwiązanie alternatywne
Mo	Program minimum; równanie kwadratowe JIS zmodyfikowane o współczynnik empiryczny korygujący wpływ samoabsorpcji przez Mo	Program minimum; równanie Lachance-Trailla zmodyfikowane o współczynnik empiryczny korygujący wpływ samoabsorpcji przez Mo
Nb	Program minimum; równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej	Program minimum lub maksimum; równanie kwadratowe JIS uzupełnione o współczynniki empiryczne korygujące wpływ Ni i wpływ samoabsorpcji przez Nb
Zr	Program minimum; równanie liniowe JIS uzupełnione o współczynnik empiryczny korygujący wpływ Ni	–
Re	Program maksimum; tradycyjna kalibracja empiryczna plus wyłącznie korekcja interferencji spektralnych	–
W	Program minimum; równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej uzupełnione o współczynnik iloczynowy D_{Ni-Fe}	–
Ta	Program minimum; kalibracja typu FP	Program minimum; liniowe równanie JIS uzupełnione o współczynnik empiryczny korygujący wpływ Ni
Cu	Program minimum lub maksimum; kalibracja typu FP	Program minimum lub maksimum; równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; wskazany podział wykresu kalibracyjnego na dwa zakresy
Hf	Program maksimum; kwadratowe równanie JIS wyłącznie z teoretycznymi współczynnikami wpływu	–
Ni	Program minimum; kalibracja typu FP	Program minimum; równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej lub kwadratowe równanie JIS uzupełnione o współczynniki empiryczne korygujące wpływ samoabsorpcji i wpływ niklu
Co	Minimum; kwadratowe równanie JIS uzupełnione o współczynnik korygujący wpływ samoabsorpcji	Program minimum; kwadratowe równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej; Program maksimum (30 z 90); sześciennic równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej

Tabela 14.cd.

Table 14. cont.

Oznaczany pierwiastek	Rozwiązanie optymalne	Rozwiązanie alternatywne
Fe	Program minimum lub maksimum; kalibracja FP	-
Mn	Program minimum; podział wykresu; równanie de Jongha	Program minimum; podział wykresu; pozostałe równania empiryczne
Cr	Program minimum lub maksimum; kalibracja FP	Program minimum; kwadratowe równanie JIS lub równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej
V	Program minimum; jedno z równań z teoretycznymi współczynnikami wpływu	Program minimum; kalibracja typu FP
Ti	Program minimum; jedno z równań z teoretycznymi lub empirycznymi współczynnikami wpływu	Program minimum; kalibracja typu FP
P	Program minimum lub maksimum; kwadratowe równanie JIS	Program minimum lub maksimum; możliwe użycie pozostałych równań korekcyjnych lub wykorzystanie kalibracji typu FP
S	Program minimum; równanie kwadratowe JIS	Program minimum; równanie Lachance-Trailla lub liniowe równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej
Si	Program maksimum; kwadratowe równanie empiryczne ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej	Program maksimum; kwadratowe równanie JIS; lub Program minimum; kalibracja FP
Al	Program minimum; każde z przebadanych równań	-

5. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonej optymalizacji matematycznych metod korekcji wpływów międzypierwiastkowych za pomocą różnych typów równań empirycznych i teoretycznych (podczas stosowania tradycyjnej metody kalibracji empirycznej) i oceny ich efektywności, stwierdzono, że:

- nie jest obojętne jaki sposób kalibracji zostanie wykorzystany podczas analizy materiałów o złożonym składzie chemicznym, jakim są stopy wieloskładnikowe,
- nie jest bez znaczenia, jakie równanie korekcyjne zostanie użyte do korekcji wpływów absorpcyjnych i wzmocnienia w materiałach, dla których matryca nie jest jednoznacznie identyfikowalna,
- do korekcji wpływów obecnych podczas oznaczania Ni, Co, Fe i Cr – czyli podstawowych składników stopów, nie jest wskazane stosowanie równań, które nie pozwalają na skorygowanie wpływu samoabsorpcji i wpływu głównego składnika stopu,
- ta sama uwaga dotyczy też niektórych składników obecnych w stopach wieloskładnikowych w mniejszych ilościach,
- w tak złożonej sytuacji analitycznej znacznie bardziej skuteczne są równania z mieszanymi współczynnikami korekcyjnymi, tj. teoretycznymi i wyliczonymi metodą analizy regresyjnej, gdyż równania empiryczne wyłącznie ze współczynnikami wyliczonymi metodą analizy regresyjnej mają ograniczone zastosowanie,
- równania empiryczne nie mogą być stosowane w przypadku, gdy w zakresie kalibracji znajdzie się materiał o zdecydowanie odmiennym składzie chemicznym,
- decydując się na wykorzystanie do analizy stopów wieloskładnikowych lub innych materiałów o podobnie skomplikowanym składzie chemicznym, kalibracji typu FP, należy mieć na uwadze fakt, że nie każdy model takiej kalibracji prowadzi do wyników o tym samym stopniu dokładności.

Włączenie do materiałów badań (w zbiorze maksimum) superstopów niklu zawierających duże ilości tantalu oraz ren i hafn, a także superstopu kobaltu zawierającego tantal, czyli stopów różniących się zdecydowanie składem chemicznym od typowych stopów wieloskładnikowych, pozwoliło sprawdzić z jednej strony celowość tworzenia programów maksimum i z drugiej strony, skuteczność korekcji wpływów za pomocą algorytmów empirycznych, teoretycznych i empiryczno-teoretycznych. Liczebność obu zbiorów próbek i przede wszystkim ich dobór umożliwiły przeprowadzenie, w prawidłowy sposób, matematycznej korekcji przewidzianych wpływów za pomocą różnych modeli równań.

Wyznaczone doświadczalnie granice oznaczalności wskazują na to, że za wyjątkiem najniższych zawartości molibdenu, wolframu, chromu, tytanu i glinu (w pojedynczych stopach wieloskładnikowych) i siarki w pięciu stopach, wszystkie pierwiastki można oznaczać z wystarczającą dokładnością (Tab. 15).

Tabela 15. Wyznaczone doświadczalnie granice oznaczalności dla metody WD XRF

Table 15. Quantitation limits determined experimentally for WD XRF method

Oznaczany pierwiastek	Granica oznaczalności (ppm)	Oznaczany pierwiastek	Granica oznaczalności (ppm)
Mo	48	Fe	78
Nb	9	Mn	24
Zr	9	Cr	73
W	75	V	21
Re	54	Ti	25
Ta	42	P	6
Cu	13	Si	33
Ni	82	Al	51
Hf	72	S	6
Co	87		

Dla wybranych poziomów zawartości oznaczanych pierwiastków wyznaczono odtwarzalność pomiarów, odtwarzalność i dokładność metody oraz rozszerzoną niepewność oznaczeń. Oceniając wyznaczone parametry stwierdzono, że oznaczanie w badanych stopach najniższych zawartości miedzi, chromu wolframu, manganu, molibdenu i siarki może być co najwyżej orientacyjne.

W oparciu o analizę dwudziestu czterech materiałów zbadano jak dalece skład chemiczny analizowanych próbek może odbiegać od składu wzorców, aby wyznaczone dla metody WD XRF współczynniki korekcyjne były nadal skuteczne i zapewniały uzyskanie wyników analizy o dostatecznym stopniu wiarygodności. W sytuacji, gdy podczas analizy występują przekroczenia zakresów kalibracji oraz wtedy, gdy proporcje między składnikami są odmiennie niż we wzorcach wykorzystanych do kalibracji:

- zastosowanie tradycyjnej kalibracji empirycznej i użycie do korekcji wpływów równań ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej nie jest wskazane,
- zastosowanie tradycyjnej kalibracji empirycznej i użycie do korekcji wpływów oryginalnych lub zmodyfikowanych równań ze współczynnikami teoretycznymi prowadzi do wyników o różnej dokładności, na pewno są to równania bardziej odporne na zaburzenia składu, niż równania ze współczynnikami wyznaczonymi przy użyciu analizy regresyjnej.

W przypadku wykorzystania kalibracji teoretycznej:

- przekroczenie zakresu kalibracji przez pierwiastek ciężki np. przez molibden, niob lub tantal i zmiana proporcji między zawartościami poszczególnych składników nie wpływają na dokładność oznaczania tych pierwiastków, a także, o ile jednocześnie nie jest przekroczony zakres kalibracji pierwiastka lekkiego (np. glinu) także na dokładność oznaczania pozostałych składników stopów,
- przekroczenie zakresu kalibracji przez pierwiastek o średniej liczbie atomowej np. przez tytan i zmiana proporcji między zawartościami poszczególnych składników nie wpływają na dokładność oznaczania tytanu, a także na dokładność oznaczania pozostałych składników stopów w obu wersjach programowych,

- przekroczenie zakresu kalibracji przez pierwiastek lekki np. przez glin i zmiana proporcji między zawartościami poszczególnych składników, w zależności od stopnia przekroczenia, wpływają na dokładność oznaczeń w zróżnicowany sposób:
- zawiązują wynik oznaczania glinu tylko w programie minimum,
- zniekształcają wyniki wszystkich oznaczeń w programie minimum, i nie wpływają na dokładność oznaczania glinu, a także na dokładność oznaczania pozostałych składników stopów w programie maksimum,
- jednoczesne, znaczące przekroczenie zakresu kalibracji przez pierwiastek lekki – glin i pierwiastek cięższy – mangan i oraz zmiana proporcji między zawartościami poszczególnych składników w zasadzie nie wpływają na dokładność oznaczeń składników stopów w programie maksimum i uniemożliwiają wykorzystanie programu minimum,
- przekroczenie dolnej lub górnej granicy kalibracji pierwiastków będących na poziomie poniżej 1% może powodować błędne wyniki oznaczeń tych pierwiastków (Zr, Fe, P, S) niezależnie od zastosowanego programu i sposobu korekcji.

Przeprowadzone badania wykazały również, że przekroczenie zakresów kalibracji i/lub zmiana proporcji między składnikami próbek mogą negatywnie wpływać także na poprawność korekcji interferencji spektralnych (z powodu niedopasowania współczynników korekcyjnych, szczególnie wtedy, gdy są one wyznaczone w oparciu o zawartości procentowe lub natężenia promieniowania).

W efekcie końcowym opracowano szczegółową procedurę analityczną oznaczania składu chemicznego superstopów wieloskładnikowych, gwarantującą prowadzenie kontroli produkcji i przetwarzania tych stopów na poziomie akceptowalnym przez lotnicze normy materiałowe.

Procedura ta, opracowana dla warunków pomiarowych spektrometru zainstalowanego w laboratorium, została wdrożona do rutynowej działalności w Zakładzie Chemii Analitycznej IMŻ W oparciu o przeprowadzone szczegółowe badania w zakresie analizy stopów wieloskładnikowych, opracowano modelowy sposób postępowania analitycznego w analizie WD XRF materiałów o złożonym składzie pierwiastkowym.

LITERATURA

1. Stankiewicz G., Optymalizacja metod korekcji wpływów międzypierwiastkowych we fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej w zastosowaniu do analizy superstopów wieloskładnikowych. Część I; Prace IMŻ 2 (2011), 21-28
2. MIL-HDBK-5G, CN3, Metallic materials and elements for aerospace vehicle structures, Department of Defense USA, 1998
3. H.K.D.H. Bhadeshia, Nickel based superalloys; <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys>
4. Superalloys developed by SPS technologies for aerospace fasteners; 1998 SPS Technologies Inc. USA
5. Stankiewicz G., Opracowanie metodyki analizy XRF stopów wieloskładnikowych, Sprawozdanie IMŻ nr 563/BC/2006
6. Stankiewicz G., Sprawozdanie IMŻ Nr PW 0051 01/BC/2011
7. Stec K., Opracowanie programu analitycznego spektrometru XRF (PW 2324 MagiX firmy Panalytical) umożliwiającego analizę stopów wieloskładnikowych, Sprawozdanie ICiMB nr 3694/2N014R11/300946/BL/1/2011
8. Stankiewicz G., Kubiczek M., Sprawozdanie IMŻ Nr PW 0051 02/03/04-cz.I/BC/2011
9. Stankiewicz G., Kubiczek M., Sprawozdanie IMŻ Nr PW 0051 02/03-cz.II/BC/212
10. Stankiewicz G., Sprawozdanie IMŻ Nr PW 0051 04-cz.II/BC/2012
11. Stankiewicz G., Kubiczek M., Sprawozdanie IMŻ Nr PW 0051 05/06-cz.I/BC/2012
12. Stankiewicz G., Kubiczek M., Knapik P., Sprawozdanie IMŻ Nr PW 0051 05/06-cz.II/BC/2013
13. De Jongh W.K., X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix correction. Stainless steel, X-ray Spectrometry, 2 (1973) 151–158
14. Lachance G.R., Traill R.J., A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis, Canadian Journal of Spectroscopy, 11 (1966) 43–48

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki.