

УДК 543.427.4

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2018 г. П. Ю. Шаранов¹, Н. В. Алов^{1, *}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

*E-mail: n_alov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

После доработки 24.05.2018 г.

Представлен обзор исследований, проводимых на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, по определению элементного состава твердотельных объектов металлургической промышленности (каменного угля, кокса, медно-цинковых руд) методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением, который является одним из самых новых и перспективных методов химического анализа. Это направление развивается на кафедре последние пять лет. Показана возможность определения элементного состава твердотельных объектов в виде суспензий с использованием доступных и безопасных реагентов без разложения пробы. Особое внимание уделено вопросам пробоподготовки, а также оценке влияния условий пробоподготовки на результаты анализа. Предложены подходы для улучшения метрологических характеристик, оптимизированы условия приготовления суспензий.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, каменный уголь, кокс, медно-цинковые руды, водные и неводные суспензии, прямой анализ.

DOI: 10.1134/S0044450218110129

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО) является современным вариантом рентгенофлуоресцентного анализа. В РФА ПВО первичное рентгеновское излучение направляется на образец под скользящим углом (примерно 0.1°), при этом возникает явление его полного внешнего отражения [1].

В аналитической практике метод РФА ПВО позволяет устранить типичные недостатки энергодисперсионного РФА, такие как низкая чувствительность, влияние матричных эффектов, необходимость внешней градуировки. В РФА ПВО используют геометрию $0.1^\circ/90^\circ$ (обычно называемую $0^\circ/90^\circ$), в отличие от $45^\circ/45^\circ$ в классических вариантах РФА. При этом достигается эффект полного внешнего отражения первичного рентгеновского излучения. Первичное излучение слабо проникает в подложку и отражается в направлении поглотителя, не попадая в детектор, однако дополнительно возбуждая образец. Поскольку для возбуждения применяют монохроматическое излучение, а образцы наносят в виде тонких слоев, интенсивность рассеянного излучения невелика и проявляется в ограниченной области спектра. Это позволяет заметно понизить уровень фонового излучения и значительно сни-

зить пределы обнаружения, достигая в ряде случаев уровней мкг/кг (или мкг/л) [1–3]. Другая особенность касается регистрации характеристического рентгеновского излучения. В РФА ПВО детектор размещают очень близко к поверхности прободержателя, обеспечивая большой телесный угол сбора излучения и высокую скорость счета [1]. Это позволяет сократить продолжительность анализа. Время анализа составляет в среднем 100–1000 с.

Благодаря тонкому слою образца, можно избежать от явления реабсорбции рентгеновского излучения. При уменьшении толщины слоя образца ниже некоторого критического значения практически не проявляются матричные эффекты. Эта особенность, в свою очередь, позволяет использовать градуировку по способу внутреннего стандарта, благодаря чему отпадает необходимость в стандартных образцах или образцах сравнения. Это дает большие преимущества в тех случаях, когда использование стандартных образцов затруднено: биологические объекты, почвы, пищевые продукты, объекты искусствоведения и археологии [3]. Совместно с малым влиянием матрицы это делает метод РФА ПВО привлекательным для анализа сложных объектов [2].

Поскольку в РФА ПВО применяют энергодисперсионные детекторы, методу присущи их ограничения, такие как относительно низкое спектральное разрешение (130–140 эВ для линии $MnK\alpha$), перекрывание пиков, которое иногда мешает определению элементов в низких концентрациях.

Метод РФА ПВО применяют в анализе широкого круга объектов, находящихся в различных агрегатных состояниях [3]. В случае жидкостей это могут быть воды (питьевые, дождевые, природные, промышленные) [4], биологические образцы [5]. Твердые образцы – сплавы [6], стекла [7], синтетические соединения [8]. Они осаждаются в виде суспензий, пленок, порошков или в виде растворов после разложения проб.

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных образцов. Для качественного анализа твердые порошки могут быть напрямую нанесены на прободержатель. Для фиксации твердых частиц порошка на подложку наносят тонкий слой вакуумной смазки или силиконового масла. Образец переносят с помощью ватной палочки или соскабливают с поверхности исследуемого объекта на подложку [9, 10].

Прямая регистрация спектра РФА ПВО позволяет проводить анализ быстро, минуя стадии, которые могут вызвать его загрязнение или потери. Однако использование прямого анализа порошков затрудняет количественное определение с использованием внутреннего стандарта.

Более сложный способ подготовки твердых образцов к анализу заключается в приготовлении суспензий. Перемолотый или измельченный образец суспендируют в водном растворе или разбавленной азотной кислоте, добавляют известное количество внутреннего стандарта, стабилизирующие агенты и перемешивают. После гомогенизации отбирают несколько микролитров суспензии, переносят ее на подложку и высушивают. Для снижения влияния седиментации применяют ультразвуковую обработку [11]. Под действием ультразвука происходит разрушение частиц и их агломератов. В качестве стабилизаторов суспензий используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как Тритон X-100, поливиниловый спирт или полиэтиленимин. Так как процесс седиментации начинается сразу же после прекращения взбалтывания суспензии или после прекращения воздействия ультразвука, следует придерживаться определенных правил при отборе суспензии, которую переносят на подложку-отражатель: а) отбор раствора нужно проводить сразу же после прекращения взбалтывания или отключения ультразвука; б) по возможности следует отбирать раствор в процессе его перемешивания; в) раствор должен подвергаться взбалтыванию перед каждым анализом [11].

Помимо стабилизации суспензии ПАВ способствуют также образованию воспроизводимых слоев на поверхности прободержателя в процессе удаления растворителя. В отсутствие ПАВ по мере высыхания происходит скачкообразное уменьшение площади капли в то время как в присутствии ПАВ капля сохраняет свой исходный размер.

Для получения воспроизводимых результатов важна также массовая доля твердого вещества в суспензии. Необходим подбор этого параметра для достижения наилучшего гомогенного распределения твердого вещества и внутреннего стандарта по поверхности подложки. При превышении этого параметра наблюдается формирование шероховатого слоя образца, возникают эффекты самопоглощения, что ухудшает воспроизводимость и правильность; при снижении возникает погрешность, связанная с тем, что малое число частиц не отражает состав образца в целом.

Можно сделать вывод, что в случае твердотельных объектов метод РФА ПВО имеет значительное преимущество, связанное с отсутствием необходимости полного химического разложения образца. Однако анализ твердотельных образцов имеет дополнительные источники погрешностей, которые должны быть оценены и устранены при создании методики анализа.

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением каменного угля и кокса. Определение элементного состава каменного угля и кокса позволяет предсказать их важнейшие технологические параметры (теплотворная способность, основность шлака) [12], оценить возможность выделения ценных элементов, таких как ванадий и никель, из шлаков [13], исследовать влияние шлаковых отвалов на экологическое состояние территории. Для этой цели применяют титриметрию, гравиметрию [14], спектрофотометрию, эмиссионную фотометрию пламени [14], атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [15]. Помимо отбора и измельчения пробы, эти методы требуют озоления и перевода золы в раствор. Эти операции могут являться серьезными источниками погрешностей.

Нами разработана методика совместного определения элементного состава каменного угля, кокса и важнейшего технологического параметра этих объектов металлургической промышленности – зольности – с помощью РФА ПВО [16]. В качестве объектов анализа использовали каменный уголь, каменноугольный кокс, нефтяной кокс, которые применяют в производстве чугуна на ОАО “Магнитогорский металлургический комбинат”. Оптимизировали условия приготовления суспензии. В качестве внутреннего стандарта использовали галлий, так как этот эле-

мент не содержится в исходных образцах. На основании визуальной оценки установили, что наиболее удовлетворительные результаты дает последовательное добавление 100 мкл 0.1%-го раствора ПАВ к сухой навеске, взбалтывание до образования однородной смеси, а затем ее разбавление 900 мкл дистиллированной воды. Концентрация Тритона X-100 в конечном растворе равна 0.01%. Диаметр капли при нанесении ее на поверхность подложки-отражателя в этом случае не превышает 3–4 мм (рис. 1).

Метод РФА ПВО чувствителен к морфологии поверхности образца, поэтому необходим подбор концентрации суспензии, при которой образуется наиболее однородный слой на поверхности прободержателя. Установлено, что оптимальная навеска образца кокса составляет 8–10 мг в 1 мл аликвоты, при этом достигается наилучшая воспроизводимость результатов измерений. Вероятно, это связано с образованием более однородного слоя на поверхности кварцевого прободержателя. Снижение воспроизводимости результатов анализа суспензий с меньшими содержаниями твердой фазы обусловлено искажениями формы капли в процессе высыхания. Наиболее однородные по толщине и воспроизводимые по форме пятна получаются при использовании суспензии каменного угля. Суспензии образцов, содержащих нефтяной кокс, даже после введения ПАВ склонны к образованию крупных агрегатов частиц, приводящих к неоднородностям при их высушивании [16].

Сопоставлены результаты определения элементного состава каменного угля и кокса методами РФА ПВО и АЭС-ИСП (рис. 2). В табл. 1 представлены значения концентраций, полученные различными методами. Для разложения образцов золы кокса перед определением методом АЭС-ИСП использовали смесь кислот, в том числе серную; концентрацию серы в данном случае не определяли. Наилучшее соответствие данных РФА ПВО и АЭС-ИСП достигнуто для образца каменного угля. Мы предполагаем, что это связано с высокой однородностью пятен сухого материала, получаемых при высушивании суспензии. Нефтяной кокс обладает наибольшей среди всех образцов неоднородностью минералогического состава. Высокая погрешность при определении железа связана, видимо, с распределением железа в образце в виде точечных включений высокой плотности, что приводит к ускоренной седиментации железосодержащих частиц и повышенной погрешности при отборе суспензии. Для всех образцов соответствие концентраций тяжелых элементов, полученных двумя методами, лучше. Это можно объяснить большей интенсивностью спектральных линий, меньшим уровнем фонового сигнала в области энергий 6–12 кэВ в методе РФА ПВО [17].

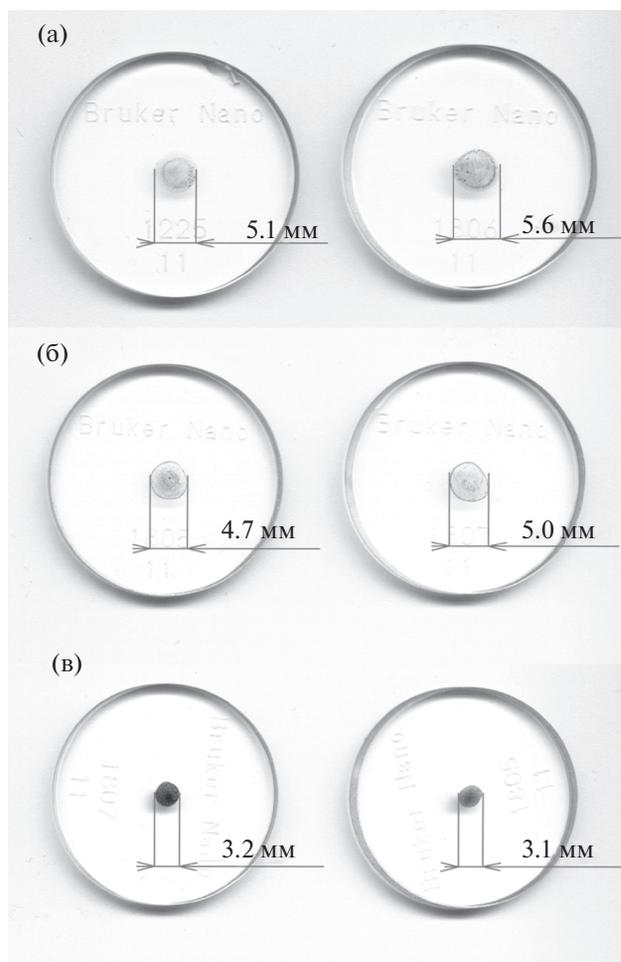


Рис. 1. Примеры пятен сухого остатка твердого образца каменного угля при различных концентрациях ПАВ Тритон X-100, %: (а) – 1, (б) – 0.1, (в) – 0.01.

Предложено использовать результаты элементного анализа для определения зольности образцов каменного угля и кокса. Установлено, что погрешность расчета зольности не превышает 10 отн. %, что соответствует требованиям к правильности, предъявляемым к аттестованным методикам определения зольности [17].

Таким образом, одним из неучтенных источников погрешности является седиментация суспензии образца, происходящая в промежуток времени между приготовлением суспензии и отбором образца на подложку-отражатель. Процесс седиментации существенно влияет в случае анализа образцов с неоднородной плотностью частиц, что продемонстрировано на примере каменноугольного кокса. Вероятно, процесс седиментации будет заметно влиять на результаты измерения в случае образцов высокой плотности.

Оценили устойчивость водных суспензий и погрешность анализа, вызванную осаждением твердых частиц, исследовали также зависимость

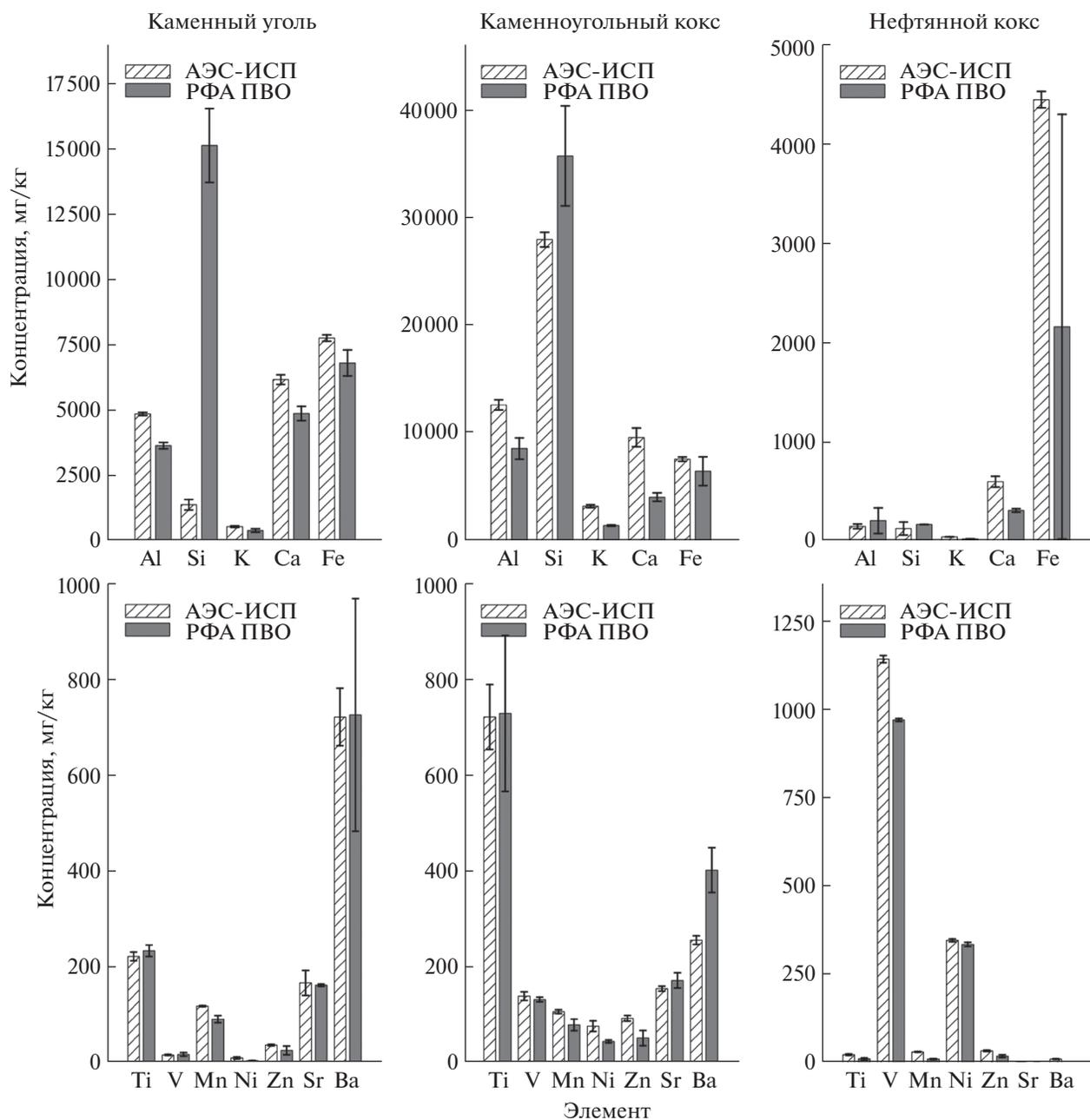


Рис 2. Концентрации элементов, полученные методами АЭС-ИСП и РФА ПВО на кварцевой подложке для образцов кокса различного типа (доверительные интервалы даны для вероятности 95%).

определяемых концентраций от времени осаждения (рис. 3). Установлено, что отбор суспензии более чем через 30 с после прекращения перемешивания существенно искажает результаты определения [16].

Для минимизации влияния осаждения частиц нами предложено использовать в качестве дисперсионной среды жидкости с высокой вязкостью: глицерин и этиленгликоль [18]. Эти вещества легко доступны, могут быть полностью удалены испарением и обладают высокой вязкостью (глицерин —

1490 мПа с, этиленгликоль — 16.1 мПа с, вода — 0.89 мПа с).

Исследовали стабильность суспензий в вязких средах. Суспензии готовили аналогично водным, за исключением добавления ПАВ. Суспензии перемешивали встряхиванием до однородного состояния, оставляли в покое в течение заданного времени, а затем переносили 3 мкл на подложку-отражатель.

На рис. 3а–3в представлены зависимости относительных концентраций элементов в камен-

Таблица 1. Результаты определения концентраций (мг/кг) элементов в образцах каменного угля и кокса методами рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Элемент	Каменный уголь		Каменноугольный кокс		Нефтяной кокс	
	РФА ПВО	АЭС-ИСП	РФА ПВО	АЭС-ИСП	РФА ПВО	АЭС-ИСП
Al	3600 ± 120	4900 ± 100	8600 ± 1000	13000 ± 500	200 ± 130	150 ± 20
Si	15000 ± 1500**	1400 ± 200	36000 ± 5000**	28000 ± 700	Не обнаружен**	130 ± 70
S	4300 ± 300	*	5300 ± 200	*	28000 ± 1200	*
K	1450 ± 90	540 ± 30	1500 ± 60	3300 ± 200	30 ± 3	50 ± 2
Ca	4900 ± 200	6200 ± 200	4100 ± 400	9600 ± 900	320 ± 20	600 ± 50
Ti	670 ± 20	220 ± 10	730 ± 160	720 ± 70	12 ± 3	20 ± 2
V	13 ± 5	16 ± 2	130 ± 5	140 ± 10	970 ± 4	1140 ± 10
Cr	13 ± 5	7 ± 0,5	Не обнаружен	13 ± 2	Не обнаружен	5 ± 0,5
Mn	84 ± 10	118 ± 2	78 ± 11	106 ± 4	12 ± 1	30 ± 1
Fe	7200 ± 600	7800 ± 200	6500 ± 1300	7600 ± 200	2200 ± 2000	4500 ± 100
Ni	10 ± 1	10 ± 3	44 ± 3	70 ± 10	340 ± 5	350 ± 4
Cu	10 ± 2	12 ± 1	8 ± 2	60 ± 5	Не обнаружен	8 ± 1
Zn	45 ± 14	36 ± 2	51 ± 16	90 ± 6	20 ± 4	35 ± 2
Sr	173 ± 4	170 ± 30	170 ± 16	154 ± 6	1 ± 1	2.8 ± 0.1
Ba	480 ± 70	720 ± 60	400 ± 50	260 ± 9	Не обнаружен	19 ± 1
Pb	7.1 ± 0.6	1.2 ± 0.2	8.5 ± 0.6	10 ± 1	2 ± 1	3 ± 2

* Сера методом АЭС-ИСП не определяли, так как при разложении золы использовали серную кислоту.

** Кремний методом РФА ПВО определяли за вычетом сигнала от кварцевой подложки.

ном угле от времени осаждения для суспензий, приготовленных в различных средах. Относительные концентрации рассчитывали как отношение суммарных концентраций всех определяемых элементов к суммарной концентрации элементов, определенной в суспензии сразу после ее гомогенизации. Суспензии в этиленгликоле (рис. 3б) и глицерине (рис. 3в) демонстрируют высокую седиментационную устойчивость по сравнению с водной суспензией (рис. 3а). Даже в течение 5 мин концентрации элементов не изменяются значительно. Для целей анализа такое время избыточно, однако вязкие среды совершенно незаменимы при приготовлении суспензий более плотных частиц, седиментация которых происходит быстрее. Такие образцы рассмотрены ниже.

Установлено также, что использование суспензий в этиленгликоле или глицерине позволяет повысить повторяемость результатов анализа. Относительное стандартное отклонение параллельных измерений составляет ~5–10% в случае неводных суспензий и 10–20% в случае водных. В суспензиях в глицерине повторяемость результатов измерений хотя и выше, чем в суспензиях этиленгликоля, но работа с глицерином затруднена вследствие его высокой вязкости: перемешивание суспензии до однородного состояния может представлять сложность. В последующих

работах мы использовали суспензии в этиленгликоле [19].

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением медно-цинковых руд. Для определения элементного состава руд применяют целый ряд современных методов, таких как АЭС-ИСП, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектроскопия [20]. Эти методы позволяют существенно сократить продолжительность анализа по сравнению с классическими методами: титрованием и гравиметрией, однако значительная часть времени по-прежнему тратится на перевод образца в раствор.

Предложенные для анализа каменного угля и кокса неводные суспензии мы использовали для определения элементного состава медно-цинковых руд [19]. Анализировали образцы медно-цинковых руд Учалинского месторождения (Южный Урал, Башкортостан, Россия). Образцы руд измельчали вручную в железной ступке, затем в планетарной шаровой мельнице. С помощью лазерного анализатора показано, что максимальный размер частиц после измельчения составляет 30 мкм. Обнаружено, что распределение имеет бимодальный характер. На дифференциальных кривых наблюдаются два пика, соответствующих размерам частиц 10–30 и 1–5 мкм, их соотношение отличается для руд с различной матрицей.

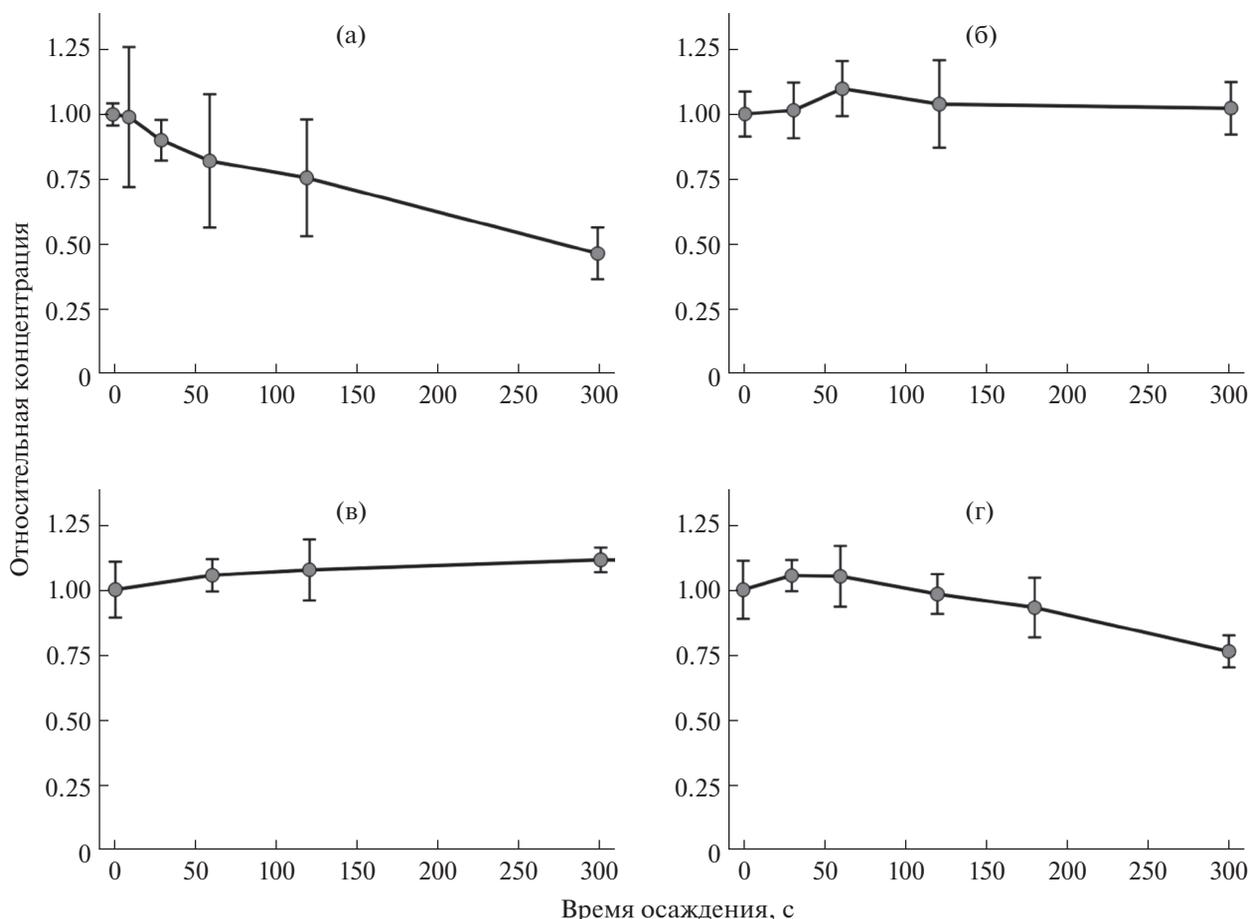


Рис. 3. Зависимость относительных концентраций элементов от времени седиментации суспензии каменного угля в воде (а), каменного угля в этиленгликоле (б), каменного угля в глицерине (в), медно-цинковой руды в этиленгликоле (г).

В рудах с основой из сульфида железа преобладает пик 1–5 мкм, с основой из диоксида кремния – 10–30 мкм. Мы предполагаем, что это связано с различной твердостью матричных компонентов.

Схема подготовки измельченного образца руды к РФА ПВО отличается тем, что масса навески образца существенно ниже (до 5–7 мг), чем в случае угольных материалов, так как доля определяемых элементов в руде гораздо больше. Перенос большого количества анализируемого вещества на подложку-отражатель приводит к появлению искажений в спектре, обусловленных возникновением двойных пиков. В качестве внутреннего стандарта использовали никель. От использования галлия пришлось отказаться, так как при нагревании подложки с пробой и внутренним стандартом происходит потеря галлия, что искажает результаты. Применяемый многими авторами селен имеет характеристическую линию $SeK\beta$ (12.49 кэВ), перекрывающуюся с аналитической линией $PbL\beta$ (12.61 кэВ), используемой для определения свинца, так как его $L\alpha$ -линия не разре-

шается с $L\alpha$ -линией мышьяка (10.55 и 10.54 кэВ соответственно). Качественный анализ образцов показал, что содержание никеля в них ниже предела обнаружения. Кроме того, удобной оказывается близость энергии линии $NiK\alpha$ к линиям элементов, вызывающих наибольший интерес ($CuK\alpha$ и $ZnK\alpha$), что способствует повышению правильности анализа.

Скорость седиментации суспензий изучали так же, как в работе [18]. Седиментационная зависимость представлена на рис. 3г. Видно, что в течение 2 мин после гомогенизации концентрации основных компонентов меняются незначительно, это изменение укладывается в погрешность определения концентрации. Таким образом, устойчивость суспензий руд в этиленгликоле, хотя и ниже устойчивости суспензий угольных материалов в этиленгликоле, все еще достаточна для использования в РФА ПВО.

Примеры спектров образцов медно-цинковых руд изображены на рис. 4. Содержание цинка в образцах находится в диапазоне 2–3 мас. %,

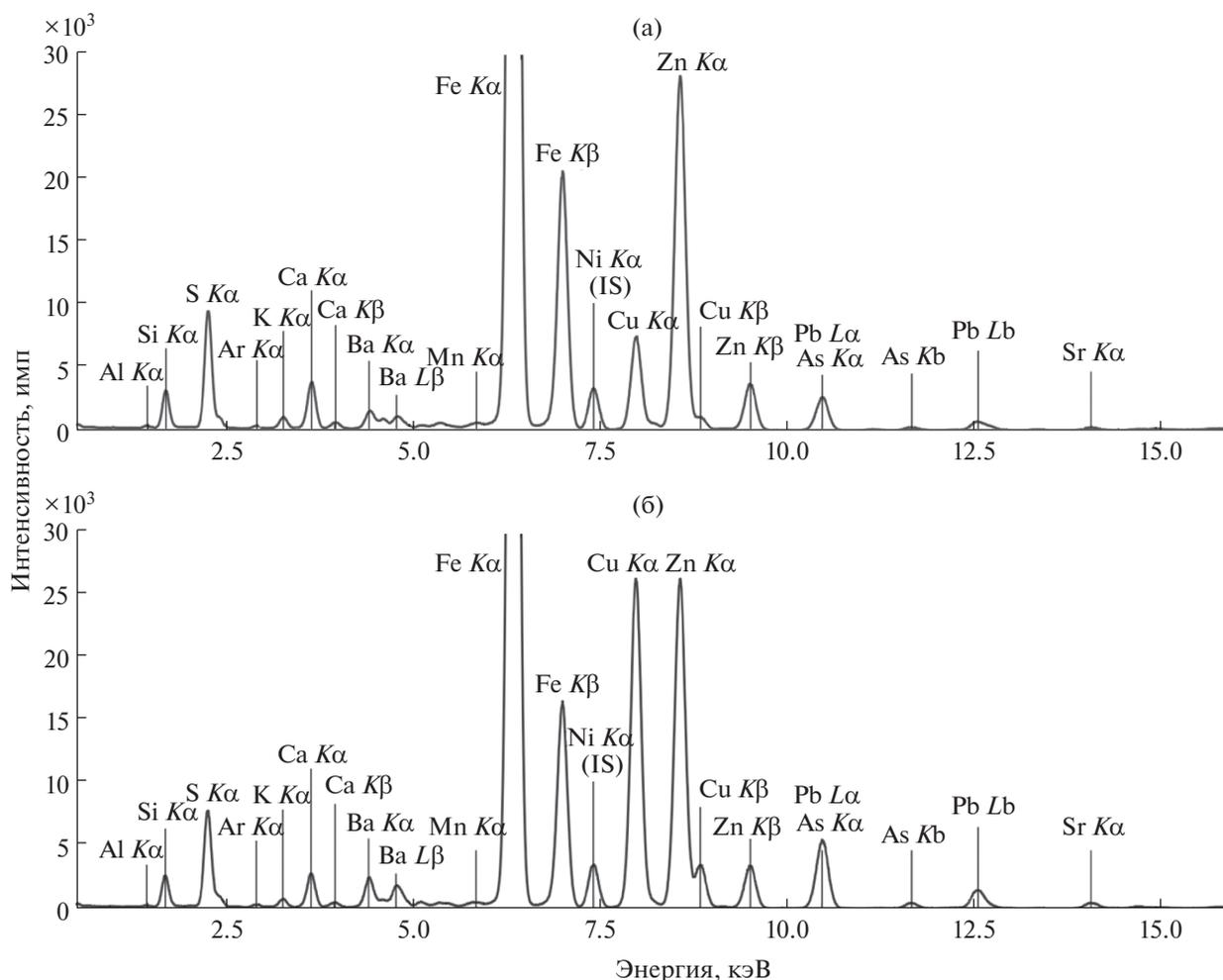


Рис. 4. Спектры РФА ПВО медно-цинковых руд с низким и высоким содержанием меди, %: (а) – 0.65, (б) – 3.4.

меди – 0.5–4 мас. %. По содержанию железа и серы образцы можно отнести к медно-цинковым рудам сульфидного типа (матрица FeS_2) [21]. Образцы содержат также Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, As, Rb, Sr, Ba, Pb. Относительное стандартное отклонение результатов определения большинства элементов не превышает 10%. Результаты определения элементного состава сопоставлены с данными АЭС-ИСП (табл. 2). Для важнейших элементов, определяющих показатели качества и тип руды (Fe, Cu, Zn), результаты, полученные обоими методами, хорошо совпадают. Хорошее соответствие наблюдается для концентраций K, Ca, As, несколько худшее – для Sr, Mn, Pb. Предположительно, расхождения могут быть вызваны спектральными наложениями в РФА ПВО (Sr, Mn, Pb), или же погрешности могут быть внесены на этапе разложения образца для анализа методом АЭС-ИСП, например, за счет неполного пе-

ревода части элементов в раствор (Sr, Ba, Pb в присутствии серной кислоты).

* * *

Отличительной особенностью разрабатываемых подходов к анализу твердых образцов является возможность определения их элементного состава без разложения. Это существенно расширяет возможности метода РФА ПВО. Снижаются затраты времени, устраняются погрешности, вносимые на стадии разложения. Использование неводных суспензий существенно смягчает требования к подготовке образцов к анализу: достижение субмикронных размеров частиц при размоле не требуется, отсутствует необходимость применения дополнительных стабилизирующих агентов. Круг объектов, для исследования которых может быть применен метод РФА ПВО, зна-

Таблица 2. Результаты определения концентраций (г/кг) элементов в образцах медно-цинковой руды методами рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Элемент	Руда 1		Руда 2		Руда 3	
	РФА ПВО	АЭС-ИСП	РФА ПВО	АЭС-ИСП	РФА ПВО	АЭС-ИСП
Al	26 ± 2	8.9 ± 0.9	22 ± 2	7.6 ± 0.8	19.3 ± 0.5	13 ± 1
S	173 ± 14	*	176 ± 7	*	174 ± 18	*
K	6.2 ± 0.5	7.3 ± 0.7	6.9 ± 0.3	8.5 ± 0.8	5.7 ± 0.5	6.9 ± 0.7
Ca	17.8 ± 0.6	18.0 ± 0.2	24.7 ± 0.2	26 ± 2	18 ± 1	18 ± 2
Ti	1.9 ± 0.3	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.2	0.90 ± 0.09	1.5 ± 0.3	0.79 ± 0.08
Cr	0.57 ± 0.08	0.78 ± 0.08	0.73 ± 0.05	0.91 ± 0.09	0.5 ± 0.1	0.84 ± 0.09
Mn	0.28 ± 0.03	0.42 ± 0.04	0.24 ± 0.03	0.39 ± 0.04	0.29 ± 0.04	0.42 ± 0.04
Fe	240 ± 14	270 ± 30	247 ± 18	250 ± 30	240 ± 30	270 ± 30
Ni	**	0.050 ± 0.005	**	0.060 ± 0.006	**	0.060 ± 0.006
Cu	6.6 ± 0.6	7.7 ± 0.8	24 ± 2	24 ± 2.4	34 ± 3	36 ± 3
Zn	26 ± 2	30 ± 3	18.3 ± 0.9	17 ± 2	30 ± 4	31 ± 3
As	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.1	2.3 ± 0.4	2.2 ± 0.2	3.2 ± 0.4	3.3 ± 0.3
Rb	0.033 ± 0.004	Не обнаружен	0.027 ± 0.007	Не обнаружен	0.025 ± 0.004	Не обнаружен
Sr	0.12 ± 0.01	0.040 ± 0.004	0.22 ± 0.04	0.060 ± 0.006	0.32 ± 0.09	0.061 ± 0.006
Ba	17 ± 2	0.17 ± 0.02	24 ± 3	0.37 ± 0.04	34 ± 5	1.3 ± 0.1
Pb	1.3 ± 0.2	0.66 ± 0.07	2.6 ± 0.5	1.4 ± 0.1	4.0 ± 0.4	2.2 ± 0.2

* Сера методом АЭС-ИСП не определяли, так как при разложении руды использовали серную кислоту.

** Никель применяли в качестве внутреннего стандарта в методе РФА ПВО. Внесенная концентрация никеля в пересчете на массу навески составляла 3–5 г/кг.

чительно расширяется, включая образцы с высокой плотностью или неоднородные образцы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00012).

В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.

Авторы благодарят Д.С. Волкова за помощь в проведении измерений методом АЭС-ИСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klockenkämper R.* Total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. P. 1115.
2. *Wobrauschek P.* Total reflection X-ray fluorescence analysis — a review // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36. P. 289.
3. *Алов Н.В.* Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (обзор) // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. Т. 76. № 1. С. 4.
4. *Пашкова Г.В., Ревенко А.Г.* Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением // *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17. № 2. С. 122.
5. *Magalhães T., Carvalho M.L., von Bohlen A., Beckerb M.* Study on trace elements behaviour in cancerous and healthy tissues of colon, breast and stomach: Total reflection X-ray fluorescence applications // *Spectrochim. Acta B.* 2010. V. 65. P. 493.
6. *Alov N.V., Oskolok K.V.* Formation of binary and ternary metal deposits on glass–ceramic carbon electrode surfaces: electron-probe X-ray microanalysis, total-reflection X-ray fluorescence analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy study // *Spectrochim. Acta B.* 2003. V. 58. P. 735.
7. *Fernández-Ruiz R., Andrés R., Ernesto de Jesús, Terreros P.* Optimization of the quantitative direct solid total-reflection X-ray fluorescence analysis of glass microspheres functionalized with Zr organometallic compounds // *Spectrochim. Acta B.* 2010. V. 65. P. 450.
8. *Fernández-Ruiz R., Cabañero J.P., Hernándezb E., León M.* Determination of the stoichiometry of $Cu_xIn_ySe_z$ by total-reflection XRF // *Analyst.* 2001. V. 126. P. 1797.
9. *von Bohlen A.* Total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry — Tools for micro- and surface analysis. A review // *Spectrochim. Acta B.* 2009. V. 64. P. 821.
10. *Klockenkämper R., von Bohlen A., Moens L.* Analysis of pigments and inks on oil paintings and historical manuscripts using total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 2000. V. 29. P. 119.
11. *De La Calle I., Cabaleiro N., Romero V., Lavilla I., Bendicho C.* Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2010. V. 65. P. 493.

- tion X-ray fluorescence analysis: A tutorial review // *Spectrochim. Acta B*. 2013. V. 90. P. 23.
12. *Mathews J.P., Krishnamoorthy V., Louw E., Tchaptal A.H.N., Castro-Marciano F., Karri V., Alexis A.D., Mitchell G.D.* A review of the correlations of coal properties with elemental composition // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 121. P. 104.
 13. *Jack T.R., Sullivan E.A., Zajic J.E.* Leaching of vanadium and other metals from Athabasca Oil Sands coke and coke ash // *Fuel*. 1979. V. 58. P. 589.
 14. ГОСТ 10538-87. Топливо твердое. Методы определения химического состава золы. М.: Издательство стандартов, 2003. 15 с.
 15. ГОСТ Р 54237-2010. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2012. 16 с.
 16. *Алов Н.В., Шаранов П.Ю.* Новые способы пробоподготовки угольных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2015. Т. 56. № 2. С. 59.
 17. *Алов Н.В., Шаранов П.Ю.* Совместное определение элементного состава и зольности угольных материалов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 7. № 12. С. 1288. (*Alov N.V., Sharanov P.Yu.* simultaneous determination of the elemental composition and ash content of carbon materials by total reflection X-ray fluorescence // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 10. № 12. P. 1480.)
 18. *Шаранов П.Ю., Алов Н.В., Золотов Ю.А.* Неводные суспензии в твердотельном рентгенофлуоресцентном анализе с полным внешним отражением // *Докл. РАН. Химия*. 2016. Т. 467. №. 3. С. 308. (*Sharanov P.Yu., Alov N.V., Zolotov Yu.A.* Nonaqueous suspensions in total reflection X-ray fluorescence analysis of solids // *Doklady Chemistry*. 2016. V. 467. P. 91.)
 19. *Alov N.V., Sharanov P.Yu.* Elemental analysis of copper-zinc ores by total reflection X-ray fluorescence using nonaqueous suspensions // *Anal. Lett.* 2018. V. 51. № 11. P. 1789.
 20. ГОСТ 32221-2013. Концентраты медные. Методы анализа. М.: Стандартинформ, 2014. 114 с.
 21. *Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of copper, 5th ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2011. 481 p.