

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И УГЛЯ

А.Г.Ревенко  
Институт земной коры СО РАН,  
664033, Иркутск, Лермонтова, 128  
e-mail: xray@earth.crust.irk.ru

Поступила в редакцию 4 августа 2000 г.

Сделан краткий обзор применения рентгеноспектрального флуоресцентного метода для определения содержаний элементов в образцах каменного угля, торфа, горючих сланцев и растительных материалов. В работе представлены результаты оценки влияния химического состава проб на удельные интенсивности аналитических линий элементов при рентгенофлуоресцентном анализе растений и угля. Расчёт выполнен для стандартных образцов (СО) золы каменного угля, СО горных пород, а также образцов золы лишайника и важнейших групп культурных растений: люцерны, клубней картофеля и сахарной свеклы, зёрен риса, ржи и гречихи, отдельных частей шпината, риса и рапса. Эти данные позволяют подбирать образцы для градуировки методик при использовании конкретного способа анализа. Обсуждены результаты аттестационного определения содержаний 19 элементов в СО золы углей. Интенсивности аналитических линий измерены на рентгеновском флуоресцентном спектрометре VRA-30. При калибровке методики использовали СО горных пород. Отмечено хорошее совпадение результатов определения для  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ , V, Co, Ni, Zn, Sr, Y, Pb. Оценки, сделанные для неозолённых растительных материалов, показали более существенное влияние химического состава проб для коротковолновых аналитических линий. Например,  $I^{rel}$  для FeK $_{\alpha}$  и RbK $_{\alpha}$  в случае зерновых (рис, пшеница, рожь, горох, кукуруза, ячмень, овёс) изменялись на 19-20 %, для сена и соломы (рис, пшеница, рожь, кукуруза, ячмень, овёс, люцерна, соя, подсолнечник, вика, тимофеевка, клевер) - на 67-69 %, в то время как для SiK, аналогично на 2.2 и 8.5 % соответственно, а для NK, в пределах 3-5 %.

Изучение элементного состава углей актуально для оценки вредного влияния на окружающую среду таких микроэлементов, как As, U, Pb, Zn, Mo, Co, Ni, Cr, V, Mn и др., образующихся при сжигании топлива, при изучении возможностей использования содержащихся в золе углей полезных элементов (Ge, Ga, V, W, Mo и др.), а также при оценке применения золы в качестве добавки в почву. При исследовании углей широко используется рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

В табл. 1 перечислены элементы, содержания которых определялись с помощью РФА в углях, растительных материалах, торфе, золе углей, сланцев и бытовых отходов. Таблица составлена по ма-

**Ревенко Анатолий Григорьевич - доктор технических наук, старший научный сотрудник Института земной коры СО РАН.**

**Область научных интересов: рентгенофизика, рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов.**

**Автор свыше 200 научных публикаций.**

териалам из работ [1-41] (уголь, зола, торф) и [37, 39-121] (растительные материалы).

При подготовке образцов к анализу обычно используют измельчение и прессование таблеток.

Для золы иногда добавляют связующий материал. Подробную информацию об этом важном этапе РФА можно найти в ряде работ. В частности, в работах [37, 122] обсуждены физические аспекты различных методов приготовления для РФА образцов природных материалов (руд, горных пород, почв и отложений, растительных материалов). Практические рекомендации по выполнению отдельных этапов приготовления образцов можно найти в руководствах [123, 124] и обзорах



Смагуновой А.Н. [125]. Бланка А.Б. и Экспериандовой Л.П. [126, 127].

В табл. 1 перечислены также применяемые способы анализа. Наиболее часто используются

способы внешнего стандарта и стандарта фона. Оценка обоснованности такого подхода является одной из целей настоящей работы.

Таблица 1

Определяемые элементы и применяемые способы анализа для исследуемых материалов

Анализируемый материал	Определяемые элементы	Источник	Способы анализа
Уголь	Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Ge, As, Hg	1-9, 11-13, 17, 18, 20, 25, 27-29, 38, 40	внешнего стандарта, стандарта фона, способ добавок
Зола углей и горючих сланцев	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th, U	1, 5, 7, 12, 14-16, 18, 19, 22-24, 27, 28, 30, 31, 36, 37, 39-41	внешнего и внутреннего стандарта, стандарта фона, способ калибровки
Торф	Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Br	35	способ добавок
Зола бытовых отходов	Pb и другие тяжёлые металлы	21, 26, 33, 34	способ добавок
Растительные материалы	N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, I, Ba, La, Ce, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U	37, 39-121	внешнего и внутреннего стандарта, внешнего стандарта с поправкой на $\mu_m$ , разбавления, способ добавок, стандарта фона, фундаментальных параметров

Для устранения влияния неоднородности анализируемых углей и растительных материалов, а также для упрощения проблемы выбора стандартных образцов (СО) состава при калибровке очень часто используется озоление проб [37, 122, 128]. Предварительное озоление улучшает также возможности определения содержаний микроэлементов вследствие концентрирования. Так, например, в наших исследованиях зольность для большой группы степных и лесополосных трав изменялась в пределах от 3 до 12 % от абсолютно сухого вещества в зависимости от вида растения, а для древесных пород (хвоя, ветви, кора лиственницы сибирской) - от 1,2 до 7,4 %.

Некоторые исследователи (например, А.В. Ковалевский [128]) считают содержания микроэлементов в золе основной и более стабильной характеристикой состава растений, рассматривая зольность в качестве одного из важных биогеохимических показателей, влияющих на многие другие характеристики микроэлементного состава растений. Зольный анализ как аналитический приём при определении химического состава растительных материалов прочно вошёл в практику почвенно-агрохимических исследований. Получаемые данные используются при решении проблем, связанных с питанием растений, диаг-

ностикой потребности их в тех или иных удобрениях, при оценке качества сельскохозяйственной продукции и кормов, при решении других экологических проблем [129].

РФА широко используется для определения содержаний большого числа элементов в растительных образцах [130]. Определяются содержания как основных, так и следовых элементов. При подготовке проб используют либо непосредственно высушенный материал (тщательное измельчение с последующим прессованием таблеток), либо предварительное озоление. Реже применяется предварительное химическое обогащение.

Решаемые с использованием полученных аналитических данных задачи довольно разнообразны:

- анализируют листья капусты, берёзы, дуба, персика и других фруктовых деревьев, сосновые иглы, кора деревьев, листья, стебли и корни овощных культур, тростника и пшеницы, травы, корма для животных (солома, сено, силос), кукуруза, репа, топинамбур, хлебные злаки, овощи и фрукты, орехи, измельчённые семена рапса и других растений, перец, чёрный, зелёный и цветочный чай, табак, сосна, вереск, тропические растения, мхи и лишайники [42-45, 47-49, 51-53, 55-63, 66, 68, 72-80, 83, 86-99, 103-115, 118-121];



- определяют содержания ряда элементов в стандартных образцах состава растительных материалов [46, 62, 64, 68, 69, 77, 84, 93, 96, 106, 107, 110, 117];

- определяют следовые количества 12 химических элементов в отдельных годовых кольцах 32-летней сосны, выросшей вблизи ТЭС, работающей на каменном угле [100], распределение отдельных элементов в срезах древесного материала [50, 71, 81, 85, 101-103, 116];

- анализируют фитопланктон, водоросли и другие водные растения [54, 65, 67, 70];

- изучают возможности использования мхов и лишайников в качестве биоиндикаторов загрязнения атмосферного воздуха [57, 110]. Образцы мха отбирались в окрестностях сталеплавильного завода вблизи Кракова [57]. Лишайники экспонировали в течение 3-10 месяцев в городских и промышленных регионах на северо-западе Италии [110];

- оценивают содержание S разной валентности в листьях растений, поражённых вирусом табачной мозаики [97];

- оценивают корреляция между содержанием Fe и Zn в различных частях кукурузы и количеством органического субстрата ЕКОFERT, внесенного в почву в качестве органического удобрения; найдено, что увеличение количества органического субстрата в почве приводит к уменьшению содержания тяжёлых металлов в некоторых частях растений [114];

- с целью установления баланса эмиссии газа и частиц для трав из саванны при сжигании (основной источник атмосферных загрязнений для ряда стран) анализируют сжигаемые растения и

зола после их сжигания [115];

- решена проблема определения содержания азота в растениях (удовлетворительные результаты определения азота в растительных материалах были представлены на конференции в Денвере в 1994 г.; предел обнаружения азота для рентгеновского флуоресцентного спектрометра 9400 XRF фирмы ARL составил 0.03% при времени регистрации 100 с [144], что является вполне приемлемым, так как содержание азота в составе сухого вещества растений колеблется обычно от 0.2 до 6.5% [129]).

Приведённый перечень решаемых с помощью РФА задач показывает необходимость поиска путей снижения номенклатуры используемых стандартных образцов для градуировки методик анализа растительных материалов. В настоящей работе для этой цели исследованы возможности теоретического моделирования, ранее успешно использованные для геологических и производственных материалов.

В табл. 2 приведён химический состав СО зола каменного угля двух месторождений России (ЗУК-1, ЗУА-1), а также четырех зарубежных СО зола каменного угля [131-133]. Аналогичные данные для группы образцов зола растений (образцы 1-10) [129] приведены в табл. 3. Представлены образцы зола лишайника и важнейших групп культурных растений: люцерны, клубней картофеля и сахарной свеклы, зёрен риса, ржи и гречихи, отдельных частей шпината, риса и рапса [129]. Из представленных данных видно существенное изменение содержания основных компонентов DC в образцах зола растений (в %): SiO<sub>2</sub> 0.7-94.5, K<sub>2</sub>O 1.1-60.4, CaO 0.2-52.4, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до

Таблица 2

Химический состав зола угля, %

Элемент	ЗУК-1	ЗУА-1	NBS1633	1633a	1633b	BGCW-1	DDC
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,15	0,42	0,23	0,27	0,34	0,15-0,42
MgO	6,7	1,48	2,49	0,75	0,8	0,68	0,68-2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,79	27,07	23,80	27,02	28,44	27,78	6,8-28,4
SiO <sub>2</sub>	35,8	58,68	47,07	48,78	49,24	49,55	35,8-58,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,059	0,064	0,231	0,38	0,527	0,16	0,06-0,53
Cl	0,07	-	-	-	-	-	-
S	0,17	(0,08)	0,45	0,18	0,208	0,178	0,08-0,45
K <sub>2</sub> O	0,51	0,585	2,07	2,26	2,35	1,18	0,51-2,35
CaO	20,91	4,88	6,51	1,55	2,11	3,02	1,55-20,9
TiO <sub>2</sub>	0,35	0,60	1,18	1,33	1,32	1,16	0,35-1,33
MnO	0,09	0,059	0,064	0,023	0,017	0,033	0,017-0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,28	5,48	8,81	13,44	11,12	5,63	5,5-13,4



48. MgO до 20.5. Si до 14.7. Для золы каменного угля изменение содержаний основных компонентов не столь существенно. Тем не менее, отметим

сравнительно широкие диапазоны изменения концентраций (в %)  $Al_2O_3$  (6.8-28.4), CaO (1.5-20.9),  $SiO_2$  (35.8-49.6) и  $Fe_2O_3$  (0.5-13.4).

Таблица 3

Химический состав золы растений, %

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\Delta C$
$Na_2O$	0,7	8,9	16,9	0,8	6,9	2,3	4,4	1,7	4,3	2,6	0,7-16,9
MgO	6,8	7,9	4,6	0,2	9,6	20,5	6,7	11,3	2,7	4,7	0,2-20,5
$Al_2O_3$	0,3	-	-	-	-	-	3,0	-	-	0,04	0,04-3,0
$SiO_2$	5,1	2,3	0,7	94,5	16,6	5,5	28,0	1,7	10,2	2,3	0,7-94,5
$P_2O_5$	7,3	12,2	3,4	сл	43,3	24,1	6,4	48,0	10,2	17,3	сл-48
Cl	-	4,5	4,1	1,1	-	0,7	-	0,6	14,7	3,1	сл-14,7
$SO_3$	7,7	4,2	7,2	0,5	3,2	3,6	2,5	1,1	5,7	6,5	0,5-7,7
$K_2O$	8,8	53,1	14,1	1,1	16,6	35,2	41,6	32,8	19,0	60,4	1,1-60,4
CaO	52,4	6,1	49,0	0,2	3,7	6,6	5,5	2,8	31,5	2,6	0,2-52,4
MnO	0,1	-	-	-	-	-	0,1	-	-	0,1	сл-0,1
$Fe_2O_3$	0,7	1,1	-	сл	-	1,7	2,2	-	1,5	1,2	сл-2,2

Примечание: сл - следы.

В табл. 4 дополнительно представлены данные по химическому составу СО горных пород [131], которые частично перекрывают диапазоны изменения содержаний основных компонентов в рассматриваемых образцах золы растений

и угля. Исключение составляют  $P_2O_5$  и  $K_2O$  (максимальное содержание  $P_2O_5$  в образце СО фосфатной руды IPT18A - 35.7%; аналогично для  $K_2O$  13.1% для образца СО полевого шпата JF2).

Таблица 4

Химический состав СО горных пород, %

Элемент	МЦ-3	ДВБ	AN-G	МО-2	ДВГ	ССЛ-1	GSD-10	SpS	JF2	IPT18A	NIM-P
$Na_2O$	13,3	3,68	1,63	3,74	3,81	0,08	0,04	0,04	2,46	0,14	0,37
MgO	1,14	4,05	1,8	6,56	0,07	2,52	0,12	0,01	0,01	1,65	25,3
$Al_2O_3$	26,5	16,5	29,8	16,5	15,3	16,7	2,84	0,25	18,4	0,3	4,18
$SiO_2$	42,8	57,0	46,3	49,2	70,8	63,4	88,9	99,3	65,2	1,14	51,1
$P_2O_5$	0,39	0,37	0,01	0,4	0,06	0,03	0,06	-	0,01	35,7	0,02
$K_2O$	5,16	2,1	0,13	0,98	3,32	3,56	0,12	0,06	13,1	0,13	0,09
CaO	3,73	6,55	15,9	8,87	0,76	0,09	0,7	0,03	0,09	52,8	2,66
$TiO_2$	1,79	1,11	0,22	1,65	0,01	1,01	0,21	0,04	0,01	-	0,2
MnO	0,08	0,15	0,04	0,16	0,08	0,13	0,13	-	0,01	-	0,22
$Fe_2O_3$	4,23	8,6	3,36	11,1	2,0	7,6	3,86	0,04	0,06	0,21	12,8

#### Оценка взаимных влияний элементов

Точный анализ образцов золы требует тщательного исследования взаимных влияний элементов (влияние поглощения и эффекта избирательного возбуждения). В нашей работе эта проблема решается с использованием вычисленных теоретических интенсивностей  $K_{\alpha}$ -,  $L_{\alpha}$ -,  $L_{\beta}$ -линий определяемых элементов. Физические основы такого подхода разработаны в работах Н.Ф.Лосева [133-138]. Ранее взаимные влияния элементов оце-

нены с использованием теоретических интенсивностей аналитических линий основных элементов в горных породах разнообразного состава и технологических материалах [37, 139-140]. Возможности применения ЭВМ на стадии разработки методик анализа конкретных продуктов начали использовать в 70-е годы. В настоящее время при разработке методик анализа производственных продуктов проводится предварительное теоретическое исследование возможных погрешностей



отдельных способов учёта взаимных влияний элементов.

Рассмотрим результаты выполненной нами теоретической оценки влияния химического состава проб на удельные интенсивности аналитических линий  $I^{отн}$  ряда элементов для золы ра-

стений и каменного угля (табл. 5 и 6). Эти данные позволяют судить о величине взаимных влияний, входящих в исследуемые образцы элементов, а также подбирать образцы для калибровки методик при использовании конкретного способа анализа.

Таблица 5  
Удельные интенсивности аналитических линий для золы растительных материалов  
(Rh-анод, 40 кВ)

№ обр.	MgK <sub>α</sub>	AlK <sub>α</sub>	SiK <sub>α</sub>	PK <sub>α</sub>	ClK <sub>α</sub>	CaK <sub>α</sub>	VK <sub>α</sub>	FeK <sub>α</sub>	RbK <sub>α</sub>
1	0,961	1,068	1,152	1,629	1,293	0,725	0,467	0,514	0,707
2	0,986	0,973	1,161	1,690	1,314	0,479	0,509	0,565	0,784
3	0,855	0,912	1,058	1,587	1,321	0,760	0,495	0,547	0,765
4	1,259	1,403	1,605	0,888	0,877	0,962	1,147	1,333	2,012
5	1,081	1,040	1,248	1,518	0,981	0,753	0,825	0,937	1,365
6	1,092	0,915	1,096	1,548	1,143	0,596	0,630	0,821	0,960
7	1,045	1,045	1,193	1,326	1,034	0,558	0,598	0,662	0,895
8	1,121	1,050	1,264	1,820	1,069	0,602	0,662	0,746	1,072
9	0,988	1,048	1,243	1,636	1,245	0,617	0,505	0,559	0,765
10	1,042	1,068	1,272	1,834	1,297	0,447	0,489	0,543	0,751
GSD-10	1,161	1,257	1,331	0,892	0,887	0,984	1,240	1,386	1,700
SpS	1,237	1,337	1,432	0,863	0,856	0,940	1,202	1,423	2,103
NIM-P	1,064	0,863	0,965	0,951	0,961	1,095	1,322	1,320	1,187
JF-2	1,175	1,263	1,142	0,960	0,955	0,770	0,958	1,115	1,607
IPT18A	0,987	1,083	1,305	1,807	1,280	1,094	0,564	0,633	0,859

Таблица 6  
Удельные интенсивности аналитических линий для образцов золы угля и горных пород  
(Rh-анод, 40 кВ)

№ обр.	MgK <sub>α</sub>	AlK <sub>α</sub>	SiK <sub>α</sub>	PK <sub>α</sub>	ClK <sub>α</sub>	CaK <sub>α</sub>	VK <sub>α</sub>	FeK <sub>α</sub>	RbK <sub>α</sub>
ЗУК-1	0,996	1,016	1,117	1,182	1,185	1,175	0,941	0,993	1,147
ЗУА-1	1,167	1,248	1,030	0,928	0,938	1,031	1,143	1,233	1,450
NBS1633	1,054	1,106	0,993	0,989	0,985	1,026	1,119	1,138	1,192
1633a	1,029	1,100	0,959	0,957	0,958	1,028	1,257	1,210	1,100
1633b	1,057	1,128	0,960	0,955	0,953	1,013	1,223	1,214	1,177
BGCW-1	1,105	1,182	1,003	0,982	0,979	1,058	1,250	1,320	1,508
МЦ-3	0,997	1,058	0,938	0,979	0,981	0,946	1,098	1,172	1,420
ДВБ	1,041	1,070	1,030	0,952	0,951	0,991	1,088	1,122	1,190
AN-G	1,118	1,175	0,983	0,989	0,994	1,034	0,939	1,046	1,325
МО-2	1,009	1,012	0,992	0,979	0,983	1,050	1,090	1,093	1,090
ДВГ	1,130	1,219	1,143	0,921	0,917	0,935	1,122	1,339	1,780
ССЛ-1	1,098	1,149	1,084	0,940	0,940	0,969	1,228	1,279	1,370

Вычисления теоретических интенсивностей аналитических линий выполнялись на PC Pentium 100 с использованием программы, разработанной Финкельштейном А.Л. [14]. К<sub>α</sub>-линии элементов от Na до Mo и L<sub>α</sub>- L<sub>γ</sub>- линии эле-

ментов от Ba до U выбраны для вычисления относительных удельных интенсивностей  $I^{отн}$ . Для неозолённых растительных материалов дополнительные оценки выполнены для K<sub>α</sub>-линии азота. Стандартный образец СГД-1А использован



для вычисления относительных интенсивностей всех аналитических линий. Предполагалось, что концентрации определяемых микроэлементов постоянны и равны 0.01%. Для основных породообразующих элементов расчётные интенсивности нормировались на соотношение концентраций ( $C^{обр}/C^{СГД-1А}$ ). Предположим, что  $I^{отн}$  для данного образца больше единицы. Например,  $I^{отн}$  стандартного образца ЗУА-1 для  $RbK_{\alpha}$ , равна 1.45. Это означает, что при одинаковых содержаниях определяемого элемента (Rb) относительная интенсивность его аналитической линии для этого образца будет в 1.45 раза больше аналогичной величины для образца СГД-1А.

Анализ данных, приведённых в табл. 5 и 6, показывает существенное влияние химического состава проб золы растений и каменного угля на величину аналитического сигнала  $I^{отн}$ . Так, например, для растительных материалов  $I^{отн}$  для  $SiK_{\alpha}$  изменяется от 1.060 до 1.605, аналогично для  $P_{K_{\alpha}}$ , - от 0.888 до 1.834, для  $V_{K_{\alpha}}$ , - от 0.46 до 1.15, для  $FeK_{\alpha}$ , - от 0.51 до 1.33, для  $RbK_{\alpha}$ , - от 0.71 до 2.01. Очевидно, что в случае более полного охвата всего разнообразия изучаемых материалов изменение  $I^{отн}$  будет ещё более значительным. Сопоставление результатов расчёта  $I^{отн}$  для рассматриваемых в настоящей работе материалов с данными для некоторых образцов горных пород [37, 142, 143] показывает возможность подбора СО с близкими величинами  $I^{отн}$  (часть из полученных расчётных величин  $I^{отн}$  для СО горных пород приведена в табл. 5 и 6). Отметим, что в настоящее время коллекция доступных в нашей лаборатории СО для горных пород включает более 100 образцов (в работе [131] представлена информация по 383 СО). Это значительно превышает число доступных СО для золы растений и каменного угля. Оценки, выполненные для неозолённых растительных материалов, показали более существенное влияние химического состава проб для коротковолновых аналитических линий, например,  $I^{отн}$  для  $FeK_{\alpha}$  и  $RbK_{\alpha}$ , в случае зерновых (рис. пшеница, рожь, горох, кукуруза, ячмень, овёс) изменялись на 19-20 %, а для сена и соломы (рис. пшеница, рожь, кукуруза, ячмень, овёс, люцерна, соя, подсолнечник, вика, тимофеевка, клевер и др.) на 67-69 %, в то время как для  $SiK_{\alpha}$ , аналогично на 2.2 и 8.5 % соответственно, а  $NK_{\alpha}$ , в пределах 3-5 %.

#### Экспериментальная проверка

Подход, основанный на озолении образцов растительных материалов проверялся, в частности, в наших работах на примере определения большого количества элементов в пробах хвои, ветвей и

коры лиственницы сибирской и большой группы степных и луговых трав [59-61, 73]. Фарфоровые тигли с растительным материалом помещали на электрическую плитку. Для получения 2-3 г золы бралась навеска материала в 50-60 г. Сжигание проводилось в течение 4 ч до обугливания (до чёрной золы). Тигли с обугленными пробами помещали в муфельную печь и доводили вещество до полного озоления (до светлой золы) в течение нескольких часов (обычно 5-6 часов) при температуре 450°C. После сжигания тигли помещались в эксикатор, охлаждались там и после этого их взвешивали вместе с золой. После измельчения прессовали таблетки в виде двухслойных дисков на подложке из борной кислоты по стандартной методике. Для приготовления одной таблетки использовалась навеска порядка 1 г. Из каждой пробы обычно прессовали по две таблетки. Измерение интенсивностей аналитических линий выполнено на спектрометре СРМ-18 и спектрометре с полупроводниковым детектором фирмы Ортек. Коэффициенты вариации, характеризующие воспроизводимость изготовления излучателей, не превышали нескольких процентов. При выборе способов определения отдельных элементов использовали результаты аналогичных теоретических оценок интенсивностей аналитических линий. Результаты анализа показали, что в рассмотренных пробах содержания отдельных элементов изменялись в следующих пределах (в %):  $MgO$  0.09-14.4,  $Al_2O_3$  0.2-10.2,  $SiO_2$  0.03-66.6,  $CaO$  5.5-47,  $Fe_2O_3$  0.08-4.8 (ср. данные в табл. 3). Наибольшее изменение концентраций характерно для  $Si$  - 2000 раз и  $Mg$  - 150 раз. Наиболее стабильным для исследуемых проб оказалось содержание в золе растений  $P$  (изменение в 6 раз) и  $Ca$  (в 9 раз). Получено, что поглощение элементов  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $P$ ,  $S$ ,  $Cu$ ,  $Fe$  для одинаковых растений с разных участков сравнительно близко.

Мы принимали участие в выполнении аттестационных определений ряда элементов в золе утлей (в экспериментальной части работы принимали участие аналитики Петрова Г.П. и Худогова Е.В.). Измерения интенсивностей аналитических линий выполнены на рентгеновском флуоресцентном спектрометре VRA-30, соединённом с ЭВМ I—Электроника-60I—. Для анализа использовали рентгеновские трубки со следующими материалами анода:  $Cr$  ( $P$ ,  $S$ ,  $Cl$ ,  $K$ ) и  $Rh$  ( $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Rb$ ,  $Sr$ ,  $Y$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Ba$ ,  $Pb$ ,  $Th$ ). Измерение интенсивностей для всех исследуемых элементов проводили при оптимальных аналитических условиях. Содержания части элементов определялись на порошковых образцах ( $Ni$ ,  $Zn$ ,



Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, Th). Материал помещался в специальную кювету с дном из тонкой кальки. Для измерения других элементов использовали таблетки из спрессованного порошка.

В табл. 7 приведены аналитические условия, использованные в нашей работе. Чтобы получить чистые интенсивности с помощью аналитической программы, экспериментальные интенсивности пиков были исправлены на фон и наложения спектральных линий. Методики определения тщательно градуировались на каж-

дый элемент по специальной программе с помощью интенсивностей и концентраций большого числа ранее аттестованных стандартных образцов химического состава. Время измерения интенсивностей аналитических линий и фона (30-60 с) было одинаковым и зависело от эффективности возбуждения и диапазона концентраций. Пределы обнаружения элементов, полученные при указанных условиях, составили (ppm): P, S, Cl, Mn (8-10); Ti, Zn, Nb (3); V (5); Cr, Zr (4); Co (5-7); Ni (2-4); Rb, Sr (2); Y (3-4); Ba (20-25); Pb, Th (5-9).

Таблица 7

Аналитические условия

Элементы	Анод	Потенциал, кВ	Сила тока, мА	Кристалл	Экспозиция, с	Детектор*	Образец
P, K	Cr	30	60	PE	40	F	Таблетка
S, Cl	Cr	30	60	PE	60	F	—"
Ti, V	Rh	40	25	LiF(200)	40	F	—"
Cr, Mn	Rh	30	35	LiF(200)	40	F	—"
Co	Rh	30	35	LiF(220)	40	F	—"
Ni	Rh	30	35	LiF(200)	30	F	Порошок
Zn	Rh	30	35	LiF(200)	40	F	—"
Rb, Sr, Y	Rh	50	20	LiF(200)	30	S	—"
Zr, Nb,	Rh	50	20	LiF(200)	30	S	—"
Ba	Rh	40	25	LiF(200)	40	F	Таблетка
Pb, Th	Rh	50	30	LiF(200)	40	S	Порошок

\* F - проточный пропорциональный, S - сцинтилляционный.

Для поправок на влияние поглощения и избирательного возбуждения элементов наполнителя использовались различные способы: 1) внешнего стандарта (применялись стандартные образцы с составом, очень близким исследуемым образцам); 2) стандарта фона; 3) использование теоретически вычисленных факторов влияния для каждого конкретного образца (примерный химический состав образцов предполагается известным).

Для определения Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, Th мы использовали способ стандарта фона. Изменения в широком диапазоне концентраций Fe, а для некоторых элементов и CaO, не позволяют использовать интенсивность рассеянного излучения характеристических линий анода рентгеновской трубки, например, RhK<sub>α</sub>, при определении S, Cl, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ba. Поэтому для этих элементов мы использовали способ внешнего стандарта. Для градуировки в этом случае мы выбирали стандартные образцы в соответствии с результатами наших теоретических расчётов

интенсивностей аналитических линий. При необходимости получаемые данные корректировали на взаимные влияния элементов (значение поправки рассчитывалось для каждого образца с помощью данных по ориентировочному химическому составу). Полученные ранее результаты определения ряда элементов в новых СО горных пород СКД-1 и ССВ-1, а также образцов байкальского ила БИЛ-1 и БИЛ-2 были сообщены ранее [37, 142].

При калибровке методики определения содержания отдельных элементов в золах углей использовали СО горных пород. Для некоторых из них в табл. 6 приведены величины  $I^{0\text{тн}}$ . Полученные результаты и данные аттестационного анализа для новых СО золы угля представлены в табл. 8. Можно отметить особенно хорошее совпадение результатов определения с помощью РФА P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, V, Co, Ni, Zn, Sr, Y, Pb. Содержание Cl для образца ЗУК-1 определено только в двух лабораториях и он не аттестован.



Таблица 8

Сравнение результатов РФА и данных аттестационного (аттест.) анализа для новых стандартных образцов золы угля, %

Элемент	ZUK-1		ZUA-1	
	аттест.	РФА	аттест.	РФА
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,059	0,07	(0,064)	0,05
K <sub>2</sub> O	-	-	0,59	0,49
Ni	0,0049	0,0048	0,0066	0,0073
Zn	0,0065	0,0065	0,0077	0,0072
Rb	0,0015	0,0029	0,0022	0,0020
Sr	0,33	0,32	0,0396	0,041
Y	0,0029	0,004	0,00875	0,0088
Zr	0,0119	0,020	0,0328	0,031
Nb	0,00084	0,0009	0,0034	0,0023
Pb	0,0013	0,0014	0,0035	0,0029
Th	0,00058	0,0010	(0,0045)	0,0042
S	0,17	0,28		
Cl	-	0,07		
TiO <sub>2</sub>	0,35	0,39		
V	0,0061	0,0050		
Cr	0,0045	0,0010		
MnO	0,094	0,060		
Co	0,0016	0,0019		
Ba	0,225	0,20		

Нами также проанализирована большая партия (~200 проб) образцов каменного угля из различных месторождений Иркутской области (аналитик Петрова Г.П., определяли содержания U и S, спектрометр PW1404). Предварительно несколько образцов проанализированы химическим методом, и полученные данные использовались при проверке методики определения указанных элементов непосредственно в угле. Расчётная оценка показала, что при определении содер-

жаний S в угле наиболее существенно влияние изменения содержаний Si и Fe. Для данных, полученных с учётом содержаний этих элементов, выявлена чёткая корреляция между найденными содержаниями в углях S, U и органического материала. Отметим, что удельные интенсивности SK<sub>α</sub> и UL<sub>α</sub> в угле отличались от удельных интенсивностей для горных пород соответственно в 4-5 и 7-12 раз.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Campbell W.J., Carl H.F. Quantitative analysis by fluorescent x-ray spectrography. Determination of germanium in coal and ash // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. P. 1009-1017.
- Visapaa A. The determination of sulphur in coke by x-ray fluorescence with a chromium tube // *Tekh. Kem. Aikl.* 1964. V. 21, № 14-15. P.621-628.
- Kiss L.T. X-ray fluorescence determination of brown coal inorganics // *Anal. Chem.* 1966. V. 38, № 12. P.1731-1735.
- Kuhn J.K., Kohlenberger L.B., Shimp N.F. Comparison of oxidation and reduction methods in the determination of forms of sulfur in coal // *Environ. Geol. Notes, Ill. State Geol. Surv.* 1974. № 66. 11 p.
- Asai H., Takai K. X-ray fluorescence analysis of phosphorus and titanium oxide in coke // *Bunko Kenkyu.* 1974. V. 23, № 3. P.128-132.
- Myklebust R.L., Darr M.M., Heinrich K.F.J. Evaluation of x-ray fluorescence analysis for the determination of mercury in coal // *Report 1974, COM-75-10686.* 21 p.
- Determination of sulfur, ash, and trace element of coal, coke, and fly ash using multielement tube-excited X-ray fluorescence analysis / Cooper J.A., Wheeler B.D., Wolfe G.J. et al. // *Adv. X-Ray Anal.* 1977. V. 20. P.431-436.
- Auermann R., Russ J.C., Shen R.B. Routine energy dispersive analysis of sulfur in coal // *Adv. X-Ray Anal.* 1980. V.23. P.65-69.
- Лебедев А.К. Определение германия в углях рентгенорадиометрическим методом // *Методы развед. геофиз. Ядер. геофиз. в руд. геол. Л., 1981. С.49-54.*



10. Simon L., Barcalova L., Sok V. Spectrometricka izotopova rentgenfluorescencni analiza pri zjstovani pyriticke siry v hnedem uhli // *Acta montana*. 1981. № 57. P.113-135.
11. Simon L., Hally J., Barcalova L. Radiometrical determination of total sulfur in brown coal // *Acta montana*. 1982. № 59. P.59-79.
12. Rozkowska A., Oriowska D., Zyczkowska A. Oznaczenie zawartosci arsenu w popiolach wegli kamiennich metoda fluorescencji rentgenowskiej // *Techn. poszuk. geol.* 1982. V. 21, N 5. P. 39-41.
13. Urbanski P., Tankowska H., Kowalska E. Determination of calcium and iron and measurements of ash content in the brown coal // *Isotopenpraxis*. 1983. V.19, № 8. P.270-272.
14. Fly ash analysis by complementary atomic absorption spectrometry and energy dispersive x-ray spectrometry / Murphy T.E., Christensen P. A., Behrms R.J., Jaquier D.R. // *Anal. Chem.* 1984. V. 56, № 13. P.2534-2537.
15. Analysis of fly ash by X-ray emission spectroscopy and proton microbeam analysis / Valkovic V., Makjanic J., Jaksic J.J. et al. // *Fuel*. 1984. V.63, № 10. P.1357-1362.
16. Christensen L.H., Heydorn K. Certification of reference materials by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *Adv. X-Ray Anal.* 1985. V.28. P.161-168.
17. Urbanski P., Karamuz S., Wagner D. Some aspects of the industrial application of radiometric methods illustrated by the example of the determination ash, calcium and iron in brown coal using the XRF-technique and the low-energy X-ray scattering method // 3<sup>rd</sup> Work. Meet. Radioisot. Appl. And Radiat. Process. Ind., Leipzig. 23-24 Sept., 1985, Proc. V. 1. Leipzig. 1986. P.431-450.
18. Application of an x-ray backscattering method to the analysis of ash from some Indian coals / Narayana D.G.S., Umamaheswara R.K., Vevkateswara R.N. et al. // *X-Ray Spectrom.* 1986. V.15, № 3. P.191-195.
19. Rachetti A., Wegscheider W., Borszeki J. X-ray fluorescence raw intensities vs. Concentration data for multivariate classification of Hungarian coal // *Anal. Chim. Acta*. 1986. V.191. P.219-226.
20. Пак Ю.Н. Рентгенорадиометрическое определение содержания железа в углях // *Кокс и химия*. 1986. № 7. С.11-14.
21. Lorber K.E. Monitoring of heavy metals by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry // *Waste Manage. Res.* 1986. V. 4, № 1. P.3-13.
22. Frelbrug C., Reichert W. X-ray analysis of 10 mg of power coal fly ash // *Anal. Proc.* 1986. V. 23, № 6. P.237.
23. Усовершенствованная методика рентгенорадиометрического анализа горючих сланцев Прибалтийского бассейна и продуктов их сгорания / Кадочников А.Н., Пшеничный Г.А., Жуковский А.Н., Волков А.Г. // *Вестник ЛГУ. Сер. 7, Геология, география*. 1987. Т.14, № 2. С.102-105.
24. Goebel H., Mikolajczak B., Zurawicz J.K. Zastosowanie rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej do wyznaczenia zawartosci tlenku zelaza ( $Fe_2O_3$ ) w popiolach lotnych // *Pr. nauk Plub. Fiz.* 1987. № 5. P.5-10.
25. Пак Ю.Н. Оптимизация радиоизотопных гамма-методов для контроля содержания железа в углях // *Физ. техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 1987. № 1. С.87-92.
26. Anderson M., Ericzon C., Olin A. Determination of lead in fly-ash from a garbage incinerator by atomisabsorption and X-ray fluorescence spectrometry // *Talanta*. 1988. V.35, № 5. P.337-341.
27. Пепенин Р.Р. Рентгеноспектральный анализ углей и продуктов их переработки с применением спектрометров с полупроводниковыми детекторами // *Автореф.дис... канд. техн. наук. М., 1989. 17 с.*
28. Пепенин Р.Р., Константинов Н.Л., Полехина Л.П. Рентгенофлуоресцентное определение легких элементов с применением спектрометров с энергетической дисперсией / *Коммунарский горно-обогаительный институт. Коммунарск. 1989. 5 с. Деп. в УкрНИИТИ. № 929 - Ук89.*
29. Пак Ю.Н., Вдовкин А.В. Инструментальное рентгенофлуоресцентное определение железа в углях // *Зав. лаб.* 1989. Т. 55, № 8. С.31-33.
30. Zhou X., Wang Q., Zhuang Y. Determination of sulfur content in simulated sulfur sorbents and coal ash by x-ray fluorescence spectrometry // *Huanjing Huaxue*. 1989. V. 8, № 6. P.41-45.
31. Bettinelly M., Taina P. Rapid analysis of coal fly-ash by x-ray fluorescence spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 1990. V.19, № 5. P.227-232.
32. Goodarzi F. Variation of elements in self-burning coal seam from coalspur, Alberta, Canada // *Energy Sour.* 1990. V.12, № 3. P.345-361.
33. Andersson M., Olin A. Determination of bromine, chlorine, sulphur and phosphorus in peat by x-ray fluorescence spectrometry combined with single element and multi-element standard addition // *Talanta*. 1990. V.37, № 2. P.185-191.
34. Andersson M., Olin A. Determination of lead in household refuse fly-ash by X-ray fluorescence spectrometry and a modified standard-addition technique // *Talanta*. 1991. V.38, № 4. P.385-390.
35. Andersson M. Partial analysis by x-ray fluorescence spectrometry combined with the standard addition method // *Acta univ. Upsala: Compr. Summ. Uppsala diss. Tac. Sci.* 1991. № 298. P.1-40.
36. Simon L., Cechak T. Determination of the ash content of coals based on backscatter x-ray and x-ray fluorescence analysis and the apparatus manufactured by PAR company // *Uhli-Rudy*. 1993. V.41, № 9. P.283-285.
37. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.



38. Краснолуцкий В.П., Лосев Н.Ф., Полуянова Г.И. Применение рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением излучения для определения микросодержаний элементов в угле // Зав. лаб. 1995. Т.61, № 9. С.21-23.
39. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ золы растений и угля // Тез. докл. XIV Уральской конф. по спектроскопии. Заречный, 1999. С.83-85.
40. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ золы растений и угля // Научная мысль Кавказа. Приложение. 2000. № 1(6). С.25-33.
41. Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрально-флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля // Тез. докл. Всеукр. конф. по анал. химии. Харьков: Ин-т монокристаллов НАН Украины, 2000. С.94.
42. Dixon J.B., Wear J.I. X-ray spectrographic analysis for Zn, Mn, Fe and Cu in plant tissue // Proc. Soil. Sci. Soc. Am. 1964. V.28, № 6. P.744-746.
43. Guennellon R. Determination of the mineral elements in plants by x-ray fluorescence. II. Effects of the amount of plant matter // Ann. Argon. 1966. V.17, № 6. P.653-672.
44. Jenkins R., Hurley P.W. Plant materials analysis by x-ray fluorescence spectrometry // Analyst. 1966. V.91, № 1083. P.395-397.
45. Champion K.P., Whittem R.N. The determination of calcium in biological samples by x-ray fluorescence // Analyst. 1967. V. 92, № 1091. P.112-114.
46. Champion K.P., Whittem R.N. Rapid x-ray fluorescence analysis of a standard plant materials // Analyst. 1968. V.93, № 1109. P.550.
47. Theisen A.A., Pinkerton A. Volume-reduction technique for the x-ray spectrographic determination of micronutrients in plant tissues // J. Sci. Food Agr. 1968. V.19, № 1. P.5-9.
48. Evans C.C. X-ray fluorescence analysis for light elements in plant and faecal materials // Analyst. 1970. V.95, № 1136. P.919-929.
49. McLachlan K.D., Crawford M. Determination of sulfur in plant material by x-ray emission spectrometry // J. Sci. Food Agr. 1970. V.21, № 8. P.408-410.
50. Caulfield D.F., Steffes R.A. Correcting absorption errors in x-ray fluorescence analysis of preservative-treated wood // Forest Prod. J. 1971. V.21, № 10. P.106-113.
51. Beitz L. Phosphorus determination by x-ray fluorescence analysis // Chem.-Ztg. 1972. V. 96, № 9. P.523-527.
52. Turunen I., Visapaa A. Sulfur in pine needles and birch leaves. I. Determination of the sulfur content by x-ray fluorescence analysis // Pap. Puu. 1972. V. 54, № 2. P.59-63, 66-67.
53. Wankova J., Zatloukal J. Determination of biogenic elements in a plant material by x-ray spectroscopy. I. Macroelements // Collect Czech. Chem. Commun. 1972. V.37, № 5. P.1662-1665.
54. Cowgill U.M. The determination of all detectable elements in the aquatic plants of Linsley Pond and Cedar Lake (North Branford, Connecticut) by x-ray emission and optical emission spectroscopy // Appl. Spectr. 1973. V.27, № 1. P.5-9.
55. Comparison of x-ray fluorescence spectrometry and chemical methods for determining sulfur in plant material / Bolton J., Brown G., Pruden G., Williams C. // J.Sci. Food Agr. 1973. V.24, № 5. P.557-563.
56. Смирнова И.С., Таланова В.Н., Дубинин В.Г. Рентгеноспектральный метод определения К и Са в растениях // Аппар. и методы рентг. анализа. Вып. 16. Л.: Машиностроение, 1975. С.111-115.
57. Florkowski T., Holynska B., Piorek S. X-ray fluorescence techniques in analysis of environmental pollutants // Measurement, detection and control of environmental pollutants. Proc. of a symp. Vienna, 1976. P. 213-231.
58. Mudroch A., Mudroch O. Analysis of plant material x-ray fluorescence spectrometry // X-Ray Spectrom. 1977. V.6, № 4. P.215-217.
59. Исследование возможности рентгеноспектрального определения содержаний элементов в растительных материалах / Ревенко А.Г., Петрова Г.П., Зузаан П. и др. // Тез. докл. Всес. сов. "50 лет отеч. рентг. приборостроения" и 12 Всес. сов. по рентг. спектроскопии. Л., 1978. С.54.
60. Рентгеноспектральное определение содержаний элементов в растениях Прихубсугулья / Ревенко А.Г., Зузаан П., Батраева А.А., Далхсүрэн Б. // Тез. докл. Междунар. конф. "Природные условия и ресурсы некоторых районов МНР". Улан-Батор, 1978. С.34-36.
61. Химический состав растений некоторых видов в Прихубсугулье / Батраева А.А., Ивельская В.Н., Петрова Г.П. и др. // Там же. Иркутск, 1979. С.38-40.
62. Matsumoto K., Fuwa K. Major and trace element determination in geological and biological samples by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry // Anal. Chem. 1979. V.51, № 14. P.2355-2358.
63. Использование энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора ТЕФА-6110 (ОРТЕК) при анализе образцов растительного происхождения / Логинов Ю.А., Коровин А.И., Воронков В.И., Лобанов Ф.И. // 4-я Всес. конф. по аналит. химии орган. соедин. (1979): Тез. докл. М., 1980. С.23.
64. Bisgard K.M., Laursen J., Nielsen B.S. Energy-dispersive XRF spectrometry using secondary radiation in a cartesian geometry // X-Ray Spectrom. 1981. V.10, № 1. P.17-24.
65. Multielement analysis of phytoplankton by tube-excited energy-dispersive x-ray fluorescence / Pietilainen K., Adams F., Nillens H., Van Espen P. // X-Ray Spectrom. 1981. V.10, № 1. P.31-40.
66. Radionuklidova fluorescencni rentgenova analiza



- rostlinnych vzorkii / Havranek E., Bumbalova A., Dejmekova E., Harangozo M. // *Radioaktiv. a zivot. prostred.* 1981. V. 4, № 5. P. 289-298.
67. Sprey B., Bochem H.-P. Uptake of uranium into the Alga *Dunaliella* detected by EDAX and LAMMA // *Z. anal. Chem.* 1981. V.308, № 3. P.239-245.
68. Учёт наложения линий в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе / Большаков В.А., Быстров Л.В., Сорокин С.Е., Строчков А.Я. // *ЖАХ.* 1982. Т.37, № 9. С.1606-1610.
69. Карпукова О.М., Шматова Л.Н., Илларионова Е.Н. Рентгеноспектральное определение содержаний макрокомпонентов в растительных материалах // *ЖАХ.* 1982. Т.37, № 11. С.1938-1943.
70. Navarrete-Dominguez V.R., Voshihara K., Tanaka N. The quantitative determination of trace elements in giant unicellular plants by particle induced X-ray emission // *Radiochem. and Radioanal. Lett.* 1982. V.53, № 4. P.231-234.
71. D'Auria J.M., Wooley E.E. Determination of germanium in an ancient tree (Larch) energy-dispersive X-Ray Fluorescence spectroscopy // *Analyst.* 1982. V.107, № 12. P.1279-1282.
72. Bumbalova A., Havranek E., Harangozo M. Determination of Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Pb in samples of apple trees by radionuclide X-ray fluorescence analysis // *Radiochem. Radioanal. Letters.* 1982. V. 54, № 6. P. 367-376.
73. Применение полупроводниковых детекторов в рентгенофлуоресцентном анализе / Зузаан П., Далхсунэн Б., Содном Н., Ревенко А.Г. // *Учёные записки МонГУ.* 1982. № 1,2 (77, 78). С.103-117.
74. Carel A.B., Wimberley J.M. An improved method for the determination of molybdenum in plants, soils, and rocks // *Anal. Lett.* 1982. V. A15, № 5. P.493-505.
75. Большаков В.А., Сорокин С.Е., Свищев Л.Е. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод анализа растений: Методические рекомендации. М.: Почвенный институт им. В.В.Докучаева, 1983. 56 с.
76. Нарзиев Х., Гафуров В.Г. Рентгеноспектральное определение содержания элементов Fe, Mn, Cu в пробах растительности // *АН ТаджССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. н.* 1983. № 1. С.91-95.
77. Pind N. Standard-addition procedure for the determination of traces of lead in solid samples by x-ray fluorescence spectrometry // *Talanta.* 1984. V.31, № 12. P.1118-1120.
78. Sastry D.L., Narayana D.G.S., Satyanarayana G., Rao V. High resolution x-ray fluorescence spectrometer and trace element analysis // *Indian J.Phys., A.* 1984. V.58(A), № 6. P.466-468.
79. Jarvinen M.L., Sipila H. Wall effect and detection limit of the proportional counter spectrometer // *Adv. X-Ray Anal.* 1984. V. 27. P.539-546.
80. Schorin H., Piccioni L. X-ray fluorescence spectrometric analysis of uncontaminated and contaminated tropical plant materials for traces of heavy metals // *Adv. X-Ray Anal.* 1984. V.27. P.563-570.
81. Drabek I., Christensen L.H. A fast, versatile x-ray fluorescence method for measuring tin in impregnated wood // *Adv. X-Ray Anal.* 1985. V.28. P.155-160.
82. Sarx B., Hartmann G., Bachmann K. Analyse von Spurenelementen in biologischen Matrices: Ergänzende und vergleichende Untersuchungen mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse und der Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie am Beispiel von Fichtennadeln // *Z. Anal.Chem.* 1985. V.320, № 7. P.647.
83. Haas M.F., Krivan V. Anreicherung von Ag, Bi, Cd, Hg, Pb, Tl und Zn an Ionenausscherpapierern für die Bestimmung durch Röntgenfluoreszenzanalyse // *Z. Anal. Chem.* 1985. V. 322, № 3. P.261-265.
84. Coetzee P.P., Lieser K.H. Multi-element analysis by energy dispersive x-ray fluorescence using a simple calibration procedure, requiring only one or two standards // *Z. Anal. Chem.* 1985. V. 322, № 4. P.389-390.
85. Nelson J.W., Baumann S.E. Environmental application of proton-induced X-ray emission // *Trans. Amer. Nucl. Soc.* 1985. № 49. P.147-148.
86. Cornell D.H., Donald D.G.M. Analysis of pine foliar material by x-ray fluorescence // *J. Trace and Microprobe Techn.* 1985. V.3, № 1-2. P.77-96.
87. Wood R.A., Meyer J.H., Govender M. A rapid system of cane leaf analysis using x-ray spectrometry and infrared reflectance // *S. Afr. Sugar Technol. Assoc.* 1985. 59<sup>th</sup>. P.195-201.
88. Determination of mineral elements in forage samples by x-ray fluorescence analysis / Sekizaki Y., Fujikawa S., Kohno H., Kamidai T. // *Nippon Chikusan Gakkaiho.* 1985. V. 56, № 10. P. 781-786.
89. Пуховский А.В., Логинов Ю.М. Перспективы применения спектрометров СРМ-20М для массовых анализов растений // *Тез. докл. I Всес. сов. по PCA.* Орел, 1986. С. 143-144.
90. Рехколайнен Г.И., Гульнева Н.Ф. Рентгеноспектральный анализ почв и растений // *Там же.* С. 186.
91. Рехколайнен Г.И., Гульнева Н.Ф. Рентгенофлуоресцентный анализ растительных материалов с использованием некогерентно рассеянного излучения // *Аппараты и методы рентгеновского анализа.* Вып. 35. 1986. С. 91-96.
92. Mishra U.C., Shaikh G.N., Sadasivan S. Trace elements in tobacco and tobacco smoke by X-ray fluorescence technique // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1986. V.102, № 1. P. 27-35.
93. Goto M., Ishii A., Ishii D. Measurement of relative XRF intensity of each element in energy dispersion XRF analysis and its application to quantitative analysis of elements // *Bunseki Kagaku.* 1987. V. 36, № 12. P. 842-850.
94. Determination of silicon and phosphorus in pepper-



- bush standard reference material by neutron activation analysis and x-ray fluorescence methods / Mizumoto Y., Nishio H., Hayashi T. et al. // *Radioisotopes*. 1987. V. 36, № 5. P. 232-234.
95. Yap C.T., Tang S.M., Wongnawa S. A method for quantitative multielemental analysis of specimens of low-Z matrix by photon-excited x-ray fluorescence // *Appl. Spectr.* 1987. V.41, № 8. P.1335-1338.
96. Yap C.T., Tang S.M., Wongnawa S. A method for quantitative multielemental analysis of specimens of low-Z matrix by photon-excited X-ray fluorescence // *Appl. Spectrosc.* 1987. V.41, № 8. P.1335-1338.
97. Qi W., Furuya K., Gohshi Y. Chemical state analysis of sulfur in plant samples by high resolution x-ray fluorescence spectrometry // *Fenxi Huaxue*. 1987. V.15, № 8. P.679-682.
98. Abdalla M.E., Wriekat A. Determination of nitrogen/carbon and sulfur/carbon ratios in bean plants using ionizing radiation // *Disarat-Univ. Jordan*. 1987. V.14, № 12. P.9-14.
99. Liu B., Ali M. Principle of matrix dilution in x-ray fluorescence spectrometry and its application to analysis of plant samples // *Disarat-Univ. Jordan*. 1987. № 9. P.797-800.
100. Injuk J., Nagj M., Valkovic V. Variations of trace element contents within single tree rings // *Anal. chim. acta*. 1987. V.195. P.299-305.
101. Saka S. Application of EDXA [energy dispersive x-ray analyser] to wood research // *Kami Pa Gikyoshi*. 1987. V.41, № 4. P.293-302.
102. Eldridge H.R., Jacobus N.C. Testing treated posts using x-ray fluorescence // *Spectroscopy (Eugene, Oreg.)*. 1988. V.3, № 1. P.37-40.
103. Uzonya I. A new XRF method for the analysis of biological samples // *Isotopenpraxis*. 1988. V.24, № 2. P.79-81.
104. Clossais-Besnard N., Larher F., Renard M. HPLC of intact glucosinolates and x-ray fluorescence spectrometry for qualitative and quantitative analysis of all rapeseed glucosinolates // *Plant Physiol. Biochem. (Paris)*. 1990. V.28, № 2. P.173-181.
105. Щурина Г.Н. Определение фосфора в почвах и растениях на рентгено-флуоресцентной установке XR-23 // *Почвоведение*. 1990. № 2. С.123-126.
106. Quantitative analysis of metal elements in leaves by XRF using the fundamental parameter technique / Sakata H., Yamamoto I., Sone M., Matsubara M. // *Anal. Sci.* 1991. V. 7, Pt. 2, Suppl. P.1175-1176.
107. Карлукова О.М. Изучение источников систематических погрешностей и разработка приёмов их учёта способом внутреннего стандарта при рентгенофлуоресцентном анализе многокомпонентных материалов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1994. 21 с.
108. Определение микроэлементов в природных средах. Аналитические исследования и проблемы (на примере Байкальского региона). Аналитический обзор / Кузнецова А.И., Петров Л.Л., Ветров В.А. и др. Новосибирск, 1994. 84 с.
109. Trace elements in Malaysian medicinal plants / Majid A.A., Sarmani S., Yosoff N.I. et al. // *J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art.* 1995. V.195, № 1. P.173-183.
110. EDXRS study of lichens as biomonitors and effect of washing procedure on element concentrations / Calliari I., Caniglia G., Nardi S. et al. // *X-Ray Spectrom.* 1995. V.24, № 3. P.143-146.
111. Gunther K., Von Bohlen A., Strompen C. Element determination by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry at the initial step of element speciation in biological matrices // *Anal. chim. acta*. 1995. V.309, № 1. P.327-332.
112. Анализ содержания тяжёлых металлов в биологических объектах методом характеристического рентгеновского излучения / Матвеев Н.М., Прохорова Н.В., Павловский В.А., Левенец В.В. // Тез. докл. Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "Эко-аналитика-96", Краснодар: КубГУ, 1996. С. 140-141.
113. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н., Айсуева Т.С. Рентгенофлуоресцентный анализ порошковых материалов биосубстратов без их разрушения // Там же. С. 181.
114. Harangoso M., Kralovic J. Determination of Fe and Zn in agricultural plants with special cultivation by radio-nuclide x-ray fluorescence analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. V.213, № 3. P.207-211.
115. X-ray fluorescence spectrometry for quantitative analysis of plants and their residual combustion products / Garivait S., Quisefit J.P., Steiner E., de Chateaubourg P. // *J. Phys. IV*. 1996, № 6 (C 4, Rayons X et Matiere), P. C4/823 - C4/832.
116. Kuczumov A., Larsson S., Rindby A. Analysis of the distribution of inorganic components of wood by x-ray capillary micropore // *X-Ray Spectrom.* 1996. V.25, № 4. P.147-155.
117. Klockenkamper R., von Bohlen A. Elemental analysis of environmental samples by total reflection x-ray fluorescence: a review // *X-Ray Spectrom.* 1996. V.25, № 4. P.156-162.
118. Study of interaction of iron and lead during their uptake process in wheat roots by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry / Varga A., Zbray G., Fodor F., Cseh E. // *Spectrochim. acta. B*. 1997. V.52, № 7. P.1027-1032.
119. Direct total-reflection X-ray fluorescence trace element analysis of organic matrix materials with a semiempirical standard / Greaves E.D., Bernasconi G., Wobrauschek P., Strelci C. // *Spectrochim. acta. B*. 1997. V.52, № 7. P.923-933.
120. Fukumoto N. Non-destructive characterization of biological samples by x-ray fluorescent element mapping spectroscopy // *Busshitsu kogaku kogyo gijutsu kenkyujo*



- hokoku. 1997. V.5, № 3. P.135-142.
121. Швейцер И.Г., Дуймахаев Ш.И. Рентгенофлуоресцентное определение тяжёлых элементов в муке // Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. III Всерос. конф. "Экоаналитика-98". Краснодар, 1998. С.449-450.
122. Ревенко А.Г. Подготовка проб природных материалов для рентгено- флуоресцентного анализа с дисперсией по энергии // Зав. лаб. 1994. Т.60, № 11. С.16-29.
123. Spex handbook of of sample preparation and handling / Obenauf R.H., Bostwick R., Burger D.J. et al. Spex Industries, Inc. 1991. 123 p.
124. A practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis / Eds. Buhke V.E., Jenkins R., Smith D.K. New York: John Wiley & Sons, 1998. 333 p.
125. Смагунова А.Н., Коржова Е.Н., Великова Т.М. Элементный рентгено-спектральный анализ органических материалов // ЖАХ. 1998. Т. 53, № 7. С.678-690.
126. Бланк А.Б., Экспериандова Л.П. Пробоподготовка в рентгенофлуоресцентном анализе. Препринт ИМК-98-1. Харьков: Институт монокристаллов НАН Украины. 1998. 46 с.
127. Blank A.B., Eksperiandova L.P. Specimen Preparation in X-Ray Fluorescence Analysis of Materials and Natural Objects // X-Ray Spectrom. 1998. V. 27, N 4. P. 147-160.
128. Ковалевский А.Л. К биогеохимии молибдена в растениях // Микроэлементы в растениях. Вып.5. Улан-Удэ, 1969. С.46-84.
129. Цыпленков В.П. Определение химического состава растительных материалов. СПб: СПбУ, 1997. 152 с.
130. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ биологических материалов // Вестник института биологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2000. № 2 (28). С.14 - 16.
131. Govindaraju K. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletter, 18 (Special Issue), 1994. 158 p.
132. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988. 227 с.
133. Two new multi-element reference materials of coal ash composition / Petrov L.L., Kornakov Yu.N., Persikova L.A., Malykh V.V. // Analyst. 1997. V.122. P.1275-1281.
134. Лосев Н.Ф. Исследование способа внешнего стандарта при рентгено-спектральном флуоресцентном анализе минерального сырья. Автореф. дисс. канд. ... физ.-мат. наук. Иркутск: ИГУ, 1960. 20 с.
135. Лосев Н.Ф. Теория возбуждения рентгеновской флуоресценции и приемы нахождения однозначных связей её интенсивности с элементарным составом излучателя. Автореф. дисс... д-ра физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1968. 46 с.
136. Лосев Н.Ф., Афонин В.П., Ревенко А.Г. О возбуждении рентгеновской флуоресценции в длинноволновой области // Зав. лаб. 1966. Т.32, № 4. С.418-422.
137. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969. 336 с.
138. Ревенко А.Г., Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф. Исследование связи интенсивности рентгеновской флуоресценции с концентрацией анализируемых элементов в многокомпонентных пробах // Зав. лаб. 1972. Т. 38, № 12. С.1451-1458.
139. Современное состояние рентгеноспектрального анализа / Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н., Ревенко А.Г. и др. // Зав. лаб. 1977. Т.43, № 2. С.160-178.
140. Ревенко А.Г., Величко Ю.И. Использование теоретических интенсивностей в количественном рентгеноспектральном анализе // Аппар. и методы рентг. анализа. Вып. 22. Л.:Машиностроение, 1979. С.146-161.
141. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчёт интенсивности рентгеновской флуоресценции // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С. 5-11.
142. Рентгенофлуоресцентное определение содержания микроэлементов в карбонатных горных породах / Ревенко А.Г., Петрова Г.П., Тьков А.В., Ясныгина Т.А. // Применение рентгеновских лучей в науке и технике. Иркутск: ИГУ, 1995. С. 58-68.
143. Рентгенофлуоресцентное определение содержания Zn, Rb, Si, Y, Zr, Nb и Pb в фосфоритах / Ревенко А.Г., Худоногова Е.В., Черкашина Т.Ю., Пантеева С.В. // Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по PCA. Иркутск, 1998. С. 84.
144. Проспект фирмы ARL.

\* \* \* \* \*