

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-5-11>ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЕМА© **Елизавета Сергеевна Кошель^{1*}, Ксения Вадимовна Петрова²,
Василиса Борисовна Барановская¹⁻³,
Ярослава Вадимовна Куминова³**¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Россия, 119017, Москва, Большой Толмачевский пер., 5, стр. 1; *e-mail: eskoshel@giredmet.ru² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 31; e-mail: gkv007@mail.ru³ НИТУ «Московский институт стали и сплавов», Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4; e-mail: kuminova.yv@misis.ru

*Статья поступила 31 января 2020 г. Поступила после доработки 31 января 2020 г.
Принята к публикации 26 февраля 2020 г.*

Исследованы аналитические возможности метода дугового атомно-эмиссионного анализа для контроля примесного состава каолиновых глин — исходного сырья для получения металлургического глинозема. Для предварительной оценки состава образцов провели их полуквантитативный рентгенофлуоресцентный анализ. Выбраны свободные от наложений аналитические линии, определены условия проведения анализа и параметры спектрометра: сила тока, экспозиция, межэлектродное расстояние, тип и размер электродов, масса навески. Установлены пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний следующих элементов: Ca, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Y, Zn, Zr, La. Значения нижней границы определяемых содержаний составили $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6} \%$ масс. Проведен сравнительный анализ проб каолиновых глин, предварительно проанализированных другим методом в рамках межметодных сравнительных испытаний. Показано, что значимых расхождений между результатами, полученными двумя методами, нет.

Ключевые слова: каолиновые глины; дуговой атомно-эмиссионный анализ; аналитические линии; пределы обнаружения; нижние границы определяемых содержаний.

ARC ATOMIC EMISSION ANALYSIS OF THE FEEDSTOCK
FOR PRODUCTION OF METALLURGICAL ALUMINA© **Elizaveta S. Koshel^{1*}, Kseniya V. Petrova²,
Vasilisa B. Baranovskaya¹⁻³, Yaroslava V. Kuminova³**¹ State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry “Giredmet”, 5-1 B. Tolmachevsky per., Moscow, 119017, Russia; *e-mail: eskoshel@giredmet.ru² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia; e-mail: gkv007@mail.ru³ National University of Science and Technology “MISIS”, 4 Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia; e-mail: kuminova.yv@misis.ru

Received January 31, 2020. Revised January 31, 2020. Accepted February 26, 2020.

The analytical capabilities of the arc atomic emission analysis for determination the impurities in kaolin clays, the feedstock for producing metallurgical alumina, were studied. The analytical lines of the elements that are most free of interferences are selected. The conditions of the analysis and parameters of the spectrometer are determined: current strength, exposure, interelectrode distance, types and parameters of electrodes, weight of the sample. The detection limits and limits of determination of the following elements are specified: Ca, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Y, Zn, Zr, La. The limits of determination are $n \times 10^{-5} - n \times 10^{-6} \text{ wt.}\%$. A comparative analysis of the samples of kaolin clays previously analyzed by another method in the framework of inter-method comparative tests is carried out. It is shown that there are no significant discrepancies between the results obtained by both two methods.

Keywords: kaolin clays; arc atomic emission analysis; analytical lines; detection limits; limits of determination.

Введение

В настоящее время актуальными для отечественной металлургии являются поиск и разработка новых месторождений цветных металлов, которые имеют огромное значение для развития современной промышленности. Очевидно, что даже самые богатые месторождения имеют свои сроки эксплуатации и выработки, в связи с чем возникает потребность в предварительной аналитической оценке неразработанных месторождений как источников минерального сырья.

На сегодняшний день в Российской Федерации месторождения бокситов — основного сырья для получения алюминия, который крайне важен для экономики страны, практически себя исчерпали, и производители вынуждены покупать бокситы за рубежом. В связи с этим возрастает значение других видов сырья, таких как каолиновые глины. В Сибирском регионе находится крупное месторождение каолиновых глин, расположенное в непосредственной близости от глиноземного предприятия.

Возможности улучшения качества металлопродукции, эффективности работы металлургических предприятий в части обеспечения полного и комплексного использования сырья в значительной мере определяются уровнем аналитического контроля на всех этапах производства.

В настоящее время проходит апробация кислотной технологии получения глинозема из каолиновых глин, включающей два основных этапа: предварительную обработку сырья соляной кислотой для отделения оксида кремния и последующее выщелачивание в целях получения металлургического глинозема. Для того, чтобы получаемый продукт удовлетворял нормативным требованиям, важно контролировать химический состав на протяжении всего технологического процесса получения от исходного сырья до готовой продукции.

Для анализа каолиновых глин применяют различные методы: атомно-эмиссионный, фотометрический, рентгенофлуоресцентный, масс-спектральный и др. [1 – 10]. Одним из наиболее универсальных и информативных методов, пригодных для анализа геологических объектов, в том числе каолиновых глин, является атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым источником возбуждения спектра (ДАЭС) [11 – 15]: метод имеет высокие показатели чувствительности ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-6} \% \text{ масс.}$) и широкий диапазон определяемых концентраций ($n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1} \%$). ДАЭС позволяет возбуждать спектры материалов с различными физико-химическими свойствами и одновременно определять до 70 элементов Периодической системы. Кроме того, отсутствует необходимость трудоемкой процеду-

ры перевода пробы в раствор. Последнее особенно актуально, поскольку подготовка проб глин для анализа остается большой проблемой: это, пожалуй, один из самых сложных и трудоемких этапов работы, который неприменим в условиях массового производства.

Данная работа посвящена разработке методики дугового атомно-эмиссионного анализа каолиновых глин — исходного сырья для получения металлургического глинозема.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали каолиновые глины Сибирского региона, залегающие в непосредственной близости от Транссибирской магистрали. Для предварительной характеристики полученных образцов каолиновых глин был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Образцы спрессовывали на подложку из борной кислоты, которую предварительно слегка утрамбовывали, затем образец помещали в металлический держатель с пластиковым центрирующим кольцом. Анализ проб проводили в вакууме. Полуколичественный анализ осуществляли по программе, разработанной для ПО Uniquant. Для расчета использовали стандартный Каппа-лист «Any Sample», расчет проводили в предположении оксидной матрицы.

Результаты полуколичественного РФА образца каолиновой глины приведены ниже:

Компонент	Содержание, % масс.
SiO ₂	55,81
Al ₂ O ₃	40,21
Fe ₂ O ₃	1,43
MgO	0,857
TiO ₂	0,582
CaO	0,542
K ₂ O	0,238
Na ₂ O	0,022
ZrO ₂	0,064
Cr ₂ O ₃	0,013
MnO	0,006
PbO	0,007
Ga ₂ O ₃	0,006
SrO	0,006
ZnO	0,004
MoO ₃	0,006
La ₂ O ₃	0,006
V ₂ O ₅	0,011
Y ₂ O ₃	0,002
CuO	0,006
NiO	0,003
Sc ₂ O ₃	0,002

Образцы каолиновой глины к анализу готовили посредством обжига в муфельной электропечи Nabertherm L 5/13/P 320 (Германия) в корундовых тиглях. Температура обжига со-

ставляла 700 – 800 °С, его продолжительность — 120 мин, масса навески $m = 15$ г.

Для определения элементов использовали спектрометр высокого разрешения «Гранд», оборудованный многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС): рабочий спектральный диапазон — 190 – 470 нм; спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм — 0,012 нм.

Обсуждение результатов

На первом этапе выбирали аналитические линии с учетом полученных результатов полуквантитативного РФА.

В табл. 1 представлены наиболее чувствительные линии для большинства определяемых примесей.

Как видно из табл. 1, в большинстве случаев проведение анализа возможно одновременно по нескольким линиям, что позволяет оперативно контролировать его точность.

Выбор условий анализа образцов каолиновых глин включал следующие этапы: выбор электродов; выбор межэлектродного промежутка; определение массы навески; установление времени экспозиции; выбор силы тока.

В результате последовательных испытаний электродов различной конфигурации для анализа каолиновой глины были выбраны электроды типа «кратер» с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4 мм.

В качестве верхнего электрода выбрали электрод в форме усеченного конуса. В этом случае разряд равномерно распределяется по всей рабочей поверхности электрода в процессе горения.

Определяющим критерием при выборе массы навески было достижение максимального соотношения полезного сигнала к шуму. Выбранные массы навесок составляли:

20 мг (соотношение по массе основа:графитовый порошок (ГП) = 1:1);

25 мг (основа:ГП = 3:2);

25 мг (основа:ГП = 4:1);

30 мг (основа:ГП = 2:1).

При оценке разных вариантов соотношения основы и графитового порошка в смеси выбрали соотношение 2:1, т.е. 20 мг основы и 10 мг ГП, обеспечившее максимальное отношение полезного сигнала к шуму и наиболее стабильное поступление пробы в дуговой разряд.

В целях оптимизации условий возбуждения определяемых элементов изучили влияние различных носителей (NaCl, NaF, S и Ga_2O_3), которое иллюстрируют кривые испарения меди и свинца на рис. 1. Как видно из рис. 1, присутствие носителей приводит к увеличению времени пребывания примесей в зоне разряда.

Зарегистрированные кривые для других определяемых элементов показали, что их испарение происходит аналогично испарению свинца. При этом наблюдается увеличение интенсивности аналитических линий (рис. 2).

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что предпочтительным носителем при определении большинства примесных элементов в каолиновой глине методом ДАЭС является NaCl.

Для выбора времени экспозиции зарегистрировали кривые испарения примесных элементов (рис. 3). Видно, что полное выгорание примесей происходит за 100 с.

Для исследования влияния тока дуги на интенсивность линий примесных компонентов образцы каолиновых глин испаряли в следующих режимах:

постоянный ток 10, 12, 15 А;

переменный ток с частотой 50 Гц: 10, 12, 15 А;

переменный ток с частотой 100 Гц: 10, 12, 15 А.

Интенсивность аналитических линий достигала максимального значения при силе тока 15 А, что обусловлено повышением скорости испарения элементов и изменением температуры плазмы дуги с увеличением силы тока.

Таблица 1. Выбранные длины волн аналитических линий

Table 1. Selected wavelengths of the analytical lines

Определяемый элемент	Длина волны, нм
Ca	299,73; 317,93
Cr	267,72; 286,51; 301,49
Cu	282,44; 296,12; 324,75; 327,39
Fe	259,84; 259,93; 296,69; 302,06
Ga	294,36; 294,42
La	324,51; 333,75
Mg	277,67; 277,98
Mn	260,57; 279,83; 280,11; 293,31
Mo	317,03; 319,39
Nb	316,34; 319,49
Ni	300,25; 305,08
Pb	261,42; 283,31; 287,33
Sc	255,24; 327,36; 336,89
Ti	284,19; 295,61; 308,80; 324,19
V	318,34; 318,39
Y	324,23; 332,79
Zn	231,56; 328,23; 330,26; 330,29
Zr	283,72; 327,31; 339,19; 343,05

В результате проведенных экспериментов выбрали следующие условия анализа каолиновых глин:

Режим Дуга постоянного тока
Сила тока, А. 15

Масса навески, мг 30
Нижний электрод Анод (электрод типа «кратер»
с внутренним диаметром 4 мм
и глубиной кратера 4 мм)
Верхний электрод Катод (заточен на конус)
Экспозиция, с 100

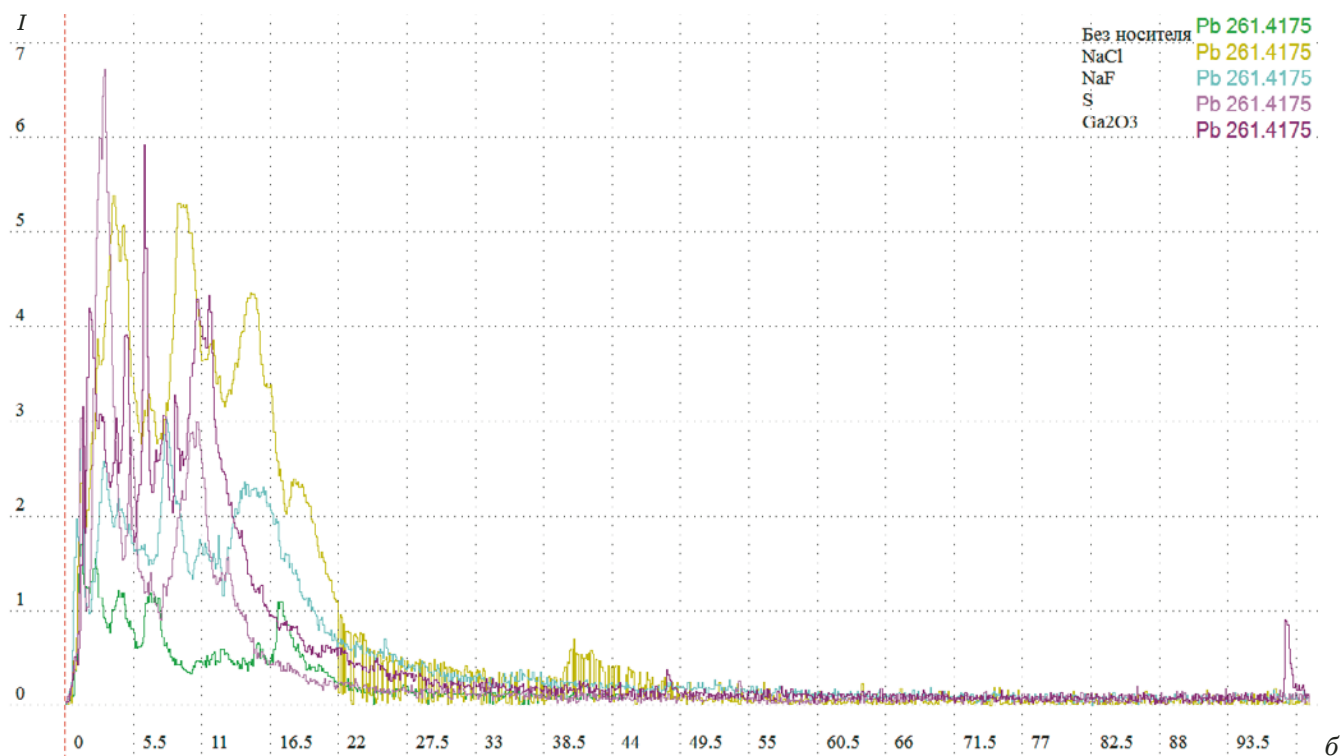
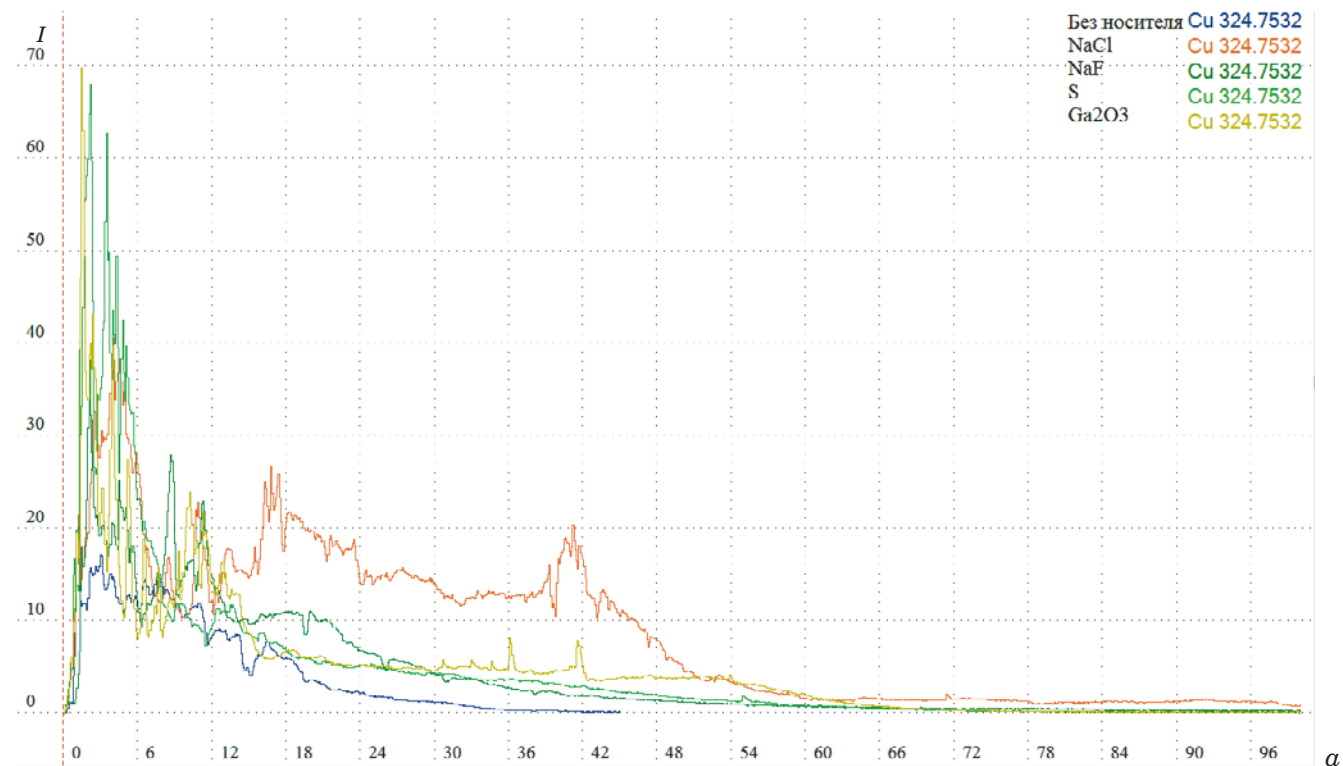


Рис. 1. Кривые испарения Cu (а) и Pb (б) в присутствии различных носителей

Fig. 1. Evaporation curves of Cu (a) and Pb (b) in the presence of different carriers

Межэлектродный промежуток, мм 2
 Вычисление интенсивности
 линии. Интегрирование
 в интервале 3 диодов
 с вычитанием интенсивности фона
 Поиск границ линии Автоматический
 (по минимуму
 интенсивности фона)
 Значение фона Минимальное

Пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию для 10 параллельных измерений сигнала холостой пробы (графитовый порошок марки ОСЧ 8 – 4), а также нижние границы определяемых содержаний представлены в табл. 2. Рас-

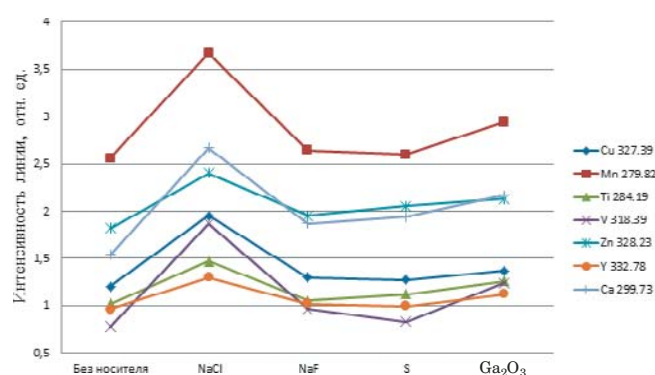


Рис. 2. Интенсивность аналитических линий элементов-примесей в каолиновой глине в присутствии различных носителей

Fig. 2. The intensity of the analytical lines of the impurity elements in kaolin clay in the presence of different carriers

чет нижних границ определяемых содержаний проводили по 3S-критерию для 10 параллельных измерений сигнала смеси оксидов алюминия и кремния с графитовым порошком.

В соответствии с разработанной методикой проанализировали пробы каолиновой глины с известным содержанием компонентов.

Для построения градуировочных графиков готовили серию образцов сравнения на графитовом порошке, которые по матричному составу близки к составу каолиновых глин: 56 % масс. оксида кремния и 39 % масс. оксида алюминия. Содержание определяемых элементов в образцах сравнения составляло от 0,001 до 0,30 % масс.

Результаты анализа представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, полученные результаты хорошо согласуются между собой.

Заключение

В данной работе показана возможность контроля примесного состава каолиновых глин методом дугового атомно-эмиссионного анализа с высокой чувствительностью и без применения дополнительных стадий химического преобразования проб (нижние границы определяемых содержаний составили от 10^{-5} до 10^{-6} % масс.).

Определены условия проведения анализа и параметры спектрометра: сила тока — 15 А, экспозиция — 100 с, межэлектродное расстояние — 2 мм, нижний электрод — типа «кратер» с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера

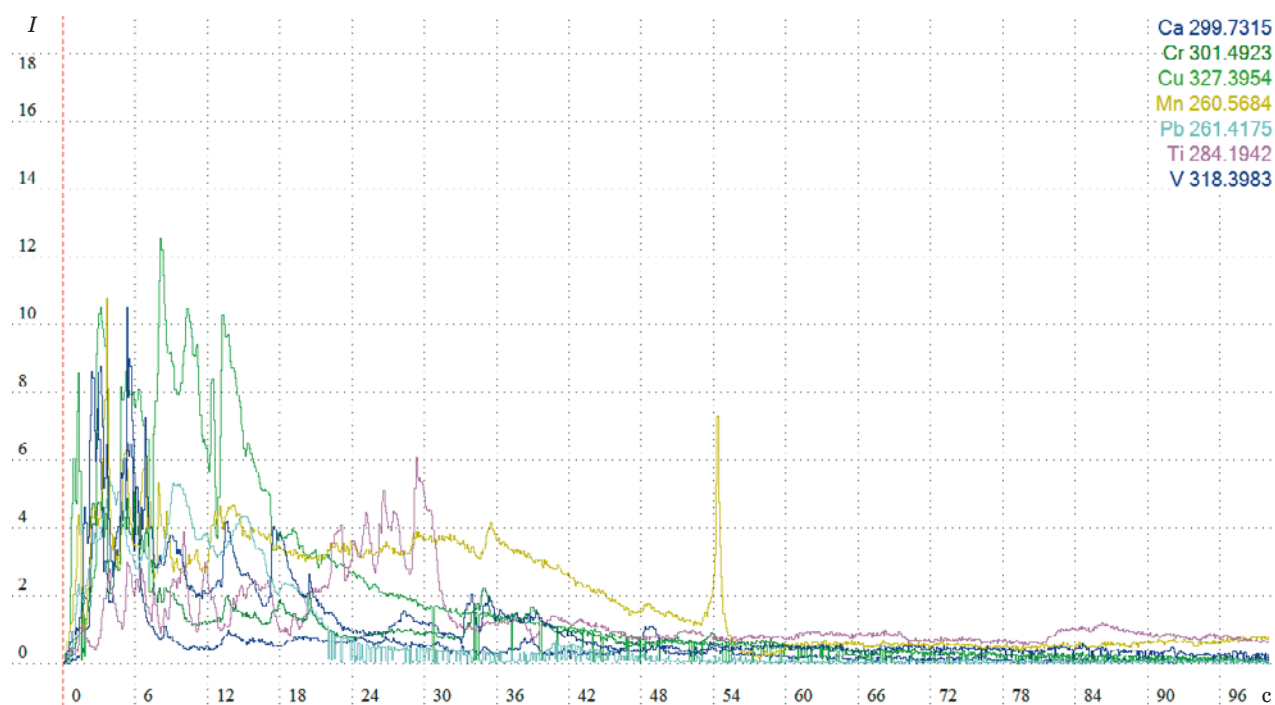


Рис. 3. Кривые испарения примесей в каолиновой глине

Fig. 3. Curves of evaporation of the impurities in kaolin clay

Таблица 2. Пределы обнаружения и значения нижней границы определяемых содержаний примесей в глине**Table 2.** Detection limits and lower limit of the determined content of impurities in the clay

Элемент	Предел обнаружения, % масс.	Нижняя граница определяемых содержаний, % масс.
Ca	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$
Cr	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Cu	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Ga	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Mg	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
Mn	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Mo	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Nb	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
Ni	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
Pb	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Sc	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Ti	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
V	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Y	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Zn	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Zr	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
La	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$

4 мм, верхний электрод заточен на конус, масса навески — 30 мг. Выбранные условия позволяют увеличить интенсивность спектральных линий и добиться максимального соотношения сигнал/шум для большинства определяемых элементов в исследуемых образцах.

Результаты межметодного эксперимента показали перспективность применения методик дугового атомно-эмиссионного анализа с использованием спектрометра высокого разрешения «Гранд» для контроля примесного состава каолиновых глин — исходного сырья для получения металлургического глинозема.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИАСЦ Гиредмета.

Финансирование

Работа по исследованию методов диагностики состава новых видов алюминийсодержащего сырья выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 19609.1–89. Каолин обогащенный. Методы определения оксида железа (III). — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 11 с.
- ГОСТ 19609.3–89. Каолин обогащенный. Метод определения оксида алюминия (III). — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 20 с.

Таблица 3. Результаты анализа проб каолиновой глины ($n = 10$; $P = 0,95$)**Table 3.** The results of analysis of the kaolin clay samples ($n = 10$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Известное содержание элемента в пробе ($X_i \pm \Delta i$), массовая доля, %	Найденное содержание элемента в пробе ($X_i \pm \Delta i$) при $P = 0,95$, массовая доля, %
Ca	$0,55 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,03$
Cr	$0,018 \pm 0,003$	$0,019 \pm 0,002$
Cu	$0,002 \pm 0,001$	$0,0016 \pm 0,0004$
Ga	$0,006 \pm 0,001$	$0,0052 \pm 0,0008$
Mg	$0,87 \pm 0,09$	$0,81 \pm 0,08$
Mn	$0,008 \pm 0,002$	$0,0075 \pm 0,0013$
Mo	$0,005 \pm 0,001$	$0,0047 \pm 0,0009$
Nb	$0,006 \pm 0,001$	$0,0064 \pm 0,0011$
Ni	$0,002 \pm 0,001$	$0,0018 \pm 0,0003$
Pb	$0,006 \pm 0,001$	$0,0056 \pm 0,0008$
Sc	$0,0010 \pm 0,0002$	$0,0013 \pm 0,0002$
Ti	$0,55 \pm 0,05$	$0,57 \pm 0,06$
V	$0,004 \pm 0,001$	$0,0034 \pm 0,0008$
Y	$0,002 \pm 0,001$	$0,0022 \pm 0,0006$
Zn	$0,005 \pm 0,001$	$0,0048 \pm 0,0009$
Zr	$0,059 \pm 0,005$	$0,062 \pm 0,005$
La	$0,005 \pm 0,001$	$0,0047 \pm 0,0014$

- ГОСТ 19286–77. Каолин обогащенный. Метод определения гранулометрического состава. — М.: Изд-во стандартов, 1977. — 3 с.
- Поташева И. М., Светов С. А.** Геохимические исследования в археологии: ICP-MS анализ образцов круговой керамики древнекарельских городищ / Труды Карельского науч. центра РАН. 2013. № 4. С. 136 – 142.
- Аношин Г. Н., Бобров В. А., Таусон В. Л.** Химический анализ в геологии и геохимии. — Новосибирск: Гео, 2016. — 620 с.
- Hilaire Elenga, Timothée Nsongol, Bernard Mabiala, et al.** X Ray and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Analysis of Cristallographic Structure and Composition of Pavement Based Clay Materials. / Int. J. Mat. Sci. Appl. 2017. Vol. 6. N 2. P. 83 – 87. DOI: 10.11648/j.ijmsa.2017.06.02.13.
- Ignazio Allegretta, Biancamaria Ciasca, Maria D. R. Pizzigallo, et al.** A fast method for the chemical analysis of clays by total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) / Appl. Clay Sci. 2019. Vol. 180. Article 105201. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105201.
- Chen J., Liu G., Jiang M., et al.** Geochemistry of Environmentally Sensitive Trace Elements in Permian Coals from the Huainan Coalfield, Anhui, China / Int. J. Coal Geol. 2011. Vol. 88. N 1. P. 41 – 54. DOI: 10.1016/j.coal.2011.08.002.
- Щербаков А. А., Солодкий Н. Ф., Викторов В. В. и др.** Физико-химические исследования глин Нижнеуельского месторождения / Вест. Южно-Уральского гос. ун-та. Серия: Химия. 2011. № 33(250). С. 86 – 89.
- Остапенко Д. С.** Применение методов плазменной спектроскопии в силикатном анализе / Вест. ДВО РАН. 2016. 2016. № 5(189). С. 139 – 144.
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В.** Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 14 – 24.

12. **Зак А. А., Шабанова Е. В., Васильева И. Е.** Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 38 – 45.
13. **Баландина Н. П., Захарова М. Л.** Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 31 – 34.
14. **Баландина Н. П., Захарова М. Л.** Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 29 – 35.
15. **Сукач Ю. С., Савинова Е. Н., Колесов Г. М., Тюрин Д. А.** Дуговое атомно-эмиссионное определение благородных металлов в минеральном сырье и продуктах его переработки / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 917 – 924.

REFERENCES

1. State Standard GOST 19609.1–89. Kaolin enriched. Methods for the determination of iron oxide (III). — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 11 p. [in Russian].
2. State Standard GOST 19609.3–89. Kaolin enriched. Method for the determination of aluminum oxide (III). — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 20 p. [in Russian].
3. State Standard GOST 19286–77. Kaolin enriched. The method for determining the particle size distribution. — Moscow: Izd. standartov, 1977. — 3 p. [in Russian].
4. **Potasheva I. M., Svetov S. A.** Geochemical research in archeology: ICP-MS analysis of wheel-thrown pottery samples from ancient Karelian hillforts / Trudy Karel. NTs. RAN. 2013. N 4. P 136 – 142 [in Russian].
5. **Anoshin G. N., Bobrov V. A., Tauson V. L.** Chemical analysis in geology and geochemistry. — Novosibirsk: Geo, 2016. — 620 p. [in Russian].
6. **Hilaire Elenga, Timothée Nsongol, Bernard Mabiala, et al.** X Ray and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Analysis of Cristallographic structure and Com-position of Pavement Based Clay Materials. / Int. J. Mat. Sci. Appl. 2017. Vol. 6. N 2. P. 83 – 87. DOI: 10.11648/j.ijmsa.2017.06.02.13.
7. **Ignazio Allegretta, Biancamaria Ciasca, Maria D. R. Pizzigallo, et al.** A fast method for the chemical analysis of clays by total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) / Appl. Clay Sci. 2019. Vol. 180. Article 105201. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105201.
8. **Chen J., Liu G., Jiang M., et al.** Geochemistry of Environmentally Sensitive Trace Elements in Permian Coals from the Huainan Coalfield, Anhui, China / Int. J. Coal Geol. 2011. Vol. 88. N 1. P. 41 – 54. DOI: 10.1016/j.coal.2011.08.002.
9. **Shcherbakov A. A., Solodky N. F., Viktorov V. V., et al.** Physical-chemical composition of Nigneuvskaya's clay / Vestn. Yuzh.-Ural. Univ. Ser. Khim. 2011. N 33 (250). P. 86 – 89 [in Russian].
10. **Ostapenko D. S.** Application of methods of plasma spectrometry in silicate analysis / Vestn. DVO RAN. 2016. N 5(189). P. 139 – 144 [in Russian].
11. **Vasilieva I. E., Shabanova E. V.** Atomic emission analysis in geochemical research / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 14 – 24 [in Russian].
12. **Zak A. A., Shabanova E. V., Vasilieva I. E.** New capabilities of Multichannel Spectrometer “Kolibri-2” for analysis of geological samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. Part II. N 1. P. 38 – 45 [in Russian].
13. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** New applications of a three-phase arc and a MAES analyzer for spectral analysis of rocks / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. Part II. N 1. P. 31 – 34.
14. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** Method of approximate-quantitative emission spectral analysis of geological objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. Part II. N 1. P. 29 – 35 [in Russian].
15. **Sukach Yu. S., Savinova E. N., Kolesov G. M., Tyurin D. A.** Arc atomic emission determination of noble metals in mineral raw materials and products of their processing / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 10. P. 823 – 829. DOI: 10.1134/S1061934812100103.