

36. Volynsky A.B., Akman S., Dogan C.E., Koklu U. // Spectrochim. Acta, Pt B. -2001. -**56**. -P. 2361.
37. Frech W., Baxter D.C., Lundberg E. // J. Anal. Atom. Spectrom. -1988. -**3**. -P. 21.
38. Frech W., personal communication, 1997.
39. Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.А. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**. -P. 439.
40. Sturgeon R.E. // J. Anal. Atom. Spectrom. -1998. -**13**. -P. 351.
41. Langmyhr F.J., Rasmussen S. // Anal. Chim. Acta. -1974. -**72**. -P. 79.
42. Krivan V., Dong H.M. // Anal. Chem. -1998. -**70**. -P. 5312.
43. Belarra M.A., Crespo C., Martinez-Garbayo M.P., Resano M. // Spectrochim. Acta. Pt B. -2003. -**58**. -P. 1847.
44. Resano M., Aramendia M., Volynsky A.B., Belarra M.A. // Ibid. -2004. -**59**. -P. 523.
45. AAS ZEE nit 60/65 Atomic Absorption Spectrometer. Operating Manual. -Jena: Analytik Jena AG, 2001.
46. Evans E.H., Day J.A., Fisher A. et al. // J. Anal. Atom. Spectrom. -2004. -**19**. -P. 775.
47. Volynskii A.B., Baranova N.N., Dar'ina T.G. // J. Anal. Chem. (Russia). -1990. -**45**. -P. 271.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

Received 07.06.2005

УДК 543.3:543.42.8

**Л.П. Экспериандова**

## **ПРОБОПОДГОТОВКА В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ЖИДКИХ СРЕД**

Обобщены результаты собственных исследований автора по пробоподготовке для РФА жидких сред и сопоставлены с общим состоянием этой проблемы. Показано, что наилучшими формами излучателей для анализа водных растворов являются получаемые из них в результате несложной термообработки квазитвердые излучатели на основе гелеобразующего агента (желатина или агара), полимерные стекла на основе сахарозы и полимерные пленки. Органические растворы могут быть превращены в органогели при помощи желатина и ПАВ или в тонкие пленки на основе подходящего полимера. Отмечены наиболее удобные и простые излучатели, которые легко сочетаются с разными вариантами предварительного аналитического концентрирования примесей, в частности, с низкотемпературной направленной кристаллизацией водного раствора.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) универсален по отношению к определяемым элементам, отличается избирательностью, имеет удовлетворительные метрологические характеристики, экономичен, легко поддается автоматизации, в случае портативных спектрометров сравнительно прост и недорог, рассчитан на многоэлементный контроль широкого круга объектов. В частности, РФА может применяться для контроля состояния природных вод и других жидких сред. Просмотрев около 700 ссылок по РФА, можно сделать вывод, что среди инструментальных методов для анализа вод чаще всего используются (в порядке убывания) спектрофотометрические, электрохимические, атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные методы, в том числе ICP AES, масс-спектрометрия, и, наконец, рентгенофлуоресцентная спектрометрия. В настоящей работе автор сделал попытку обобщить результаты своих собственных исследований по пробоподготовке к РФА жидкостей и сопоставить их с общим состоянием этой проблемы.

Поскольку длины волн рентгеновского излучения соизмеримы с межатомными расстояниями в кристаллических решетках, получаемые результаты из-за экранирования или рассеивания излучения неровностями или шероховатостями поверхности могут быть искажены, поэтому одним из основных требований РФА является использование анализируемых образцов (излучателей) с предельно гладкой рабочей поверхностью. Самым ответственным этапом любого, в том числе рентгенофлуоресцентного, анализа является пробоподготовка [1, 2]. Так, минимальное относительное стандартное отклонение РФА, рассчитанное из распределения Пуассона, составляет около 1 % [2]; но, как правило, реальные результаты анализа отягощены намного большей погрешностью. Кроме качества пробоподготовки, на результаты РФА существенное влияние оказывают физическое состояние образца и взаимодействие компонентов анализируемого вещества с рентгеновским излучением (матричный эффект) [3]. Степень такого взаимодейст-

© Л.П. Экспериандова, 2005

вия зависит от толщины излучателя. Известно, что в случае анализа "тонких" образцов интенсивность рентгеновского излучения пропорциональна содержанию определяемого элемента и матричный эффект практически отсутствует. При анализе "толстых" образцов матричный эффект максимален. В случае же анализа образцов с промежуточным "ненасыщенным" слоем влияние матричного эффекта сказывается в небольшой степени, если строго соблюдать геометрическую толщину образца [4]. Поэтому актуальной проблемой РФА является разработка таких способов изготовления излучателей из анализируемых материалов, которые позволят минимизировать случайную погрешность и исключить или уменьшить влияние матричного эффекта.

В результате анализа литературных данных составлена диаграмма частоты использования разных излучателей при РФА твердых и жидких объектов (рис. 1). На диаграмме секторы 1–6 относятся к РФА твердых объектов, 7–10 — жидких. Видно, что лишь около 20 % публикаций по РФА посвящены анализу жидких сред. По-видимому, это связано с отсутствием удобных и качественных излучателей для РФА жидких сред. Рассмотрим излучатели для РФА жидкостей.

**Непосредственный РФА жидкостей** (рис. 2, 1). Этот прием неудобен, но все же используется [5] только при определении элементов с жестким характеристическим излучением в спектрометрах с горизонтальным расположением

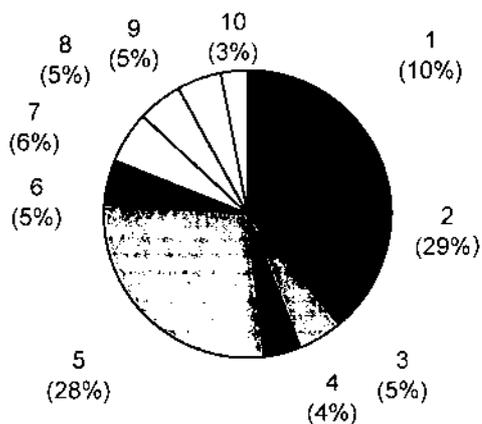


Рис. 1. Излучатели для рентгенофлуоресцентного анализа твердых и жидких объектов: 1 — порошки свободной насыпки; 2 — прессовки; 3 — пленки напыленные; 4 — переплавленные; 5 — сплавленные с флюсом; 6 — неразрушенные твердые; 7 — непосредственно жидкие; 8 — квазитвердые; 9 — высушенные пленки; 10 — полимерные пленки. В скобках указана частота использования данного типа излучателя.

ем пробы, а также в специальных рентгеновских комплексах, предназначенных для анализа растворов в потоке [6]. Поскольку толщина такого излучателя соответствует критерию "ненасыщенного" слоя, результаты анализа жидкостей часто характеризуются ощутимыми погрешностями, вызванными газовыми пузырьками, которые могут выделяться из жидкости во время измерений, а также влиянием на аналитический сигнал нестабильной толщины слоя анализируемой жидкости из-за неудачного натяжения пленки, закрывающей окно кюветы. Для устранения этой погрешности предложено выравнивать давление между внутренним объемом и внешней средой, используя кювету специальной конструкции [7]. Таким образом, при непосредственном анализе жидкостей важную роль имеет мастерство аналитика, а простые и

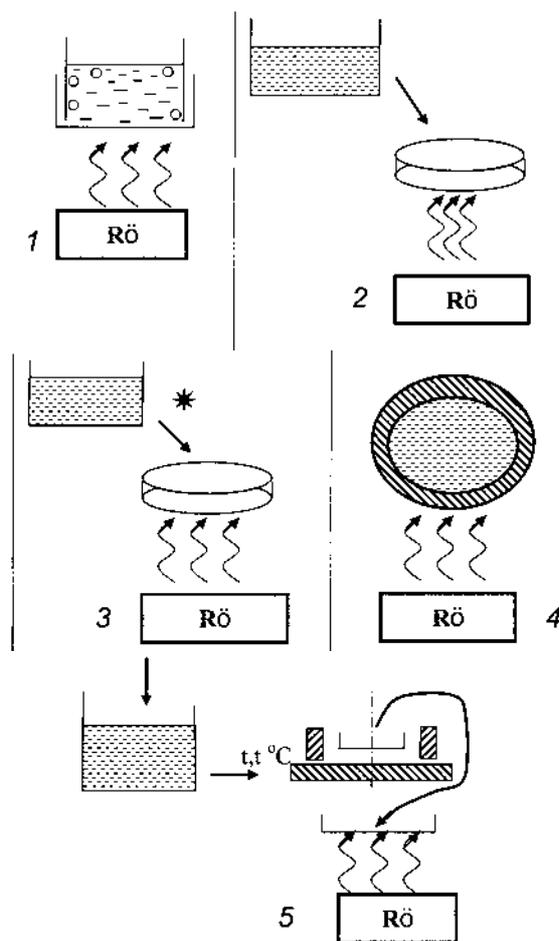


Рис. 2. Виды излучателей для анализа жидких проб: 1 — непосредственно жидкие; 2 — квазитвердые; 3 — замороженные; 4 — капсулированные; 5 — полимерные пленочные.

удобные способы изготовления твердых излучателей из жидкостей в литературе практически отсутствуют.

**Квазитвердые излучатели.** Трудностей, возникающих при прямом анализе растворов, удается избежать с помощью различных приемов, повышающих вязкость жидкости. Описанные в литературе способы получения квазитвердых излучателей из растворов немногочисленны и достаточно сложны. Так, при анализе щелочных растворов предложено для соблюдения нужного pH добавлять рассчитываемые каждый раз количества смеси амилопектина и глицерина [8], а к мазуту добавлять предельный углеводород эйкозан, делающий пробу при комнатной температуре твердой [9] (рис. 2, 2). Описано капсулирование жидких проб в легкоплавкую органическую матрицу [10, 11] (рис. 2, 4). Иногда прибегают к замораживанию пробы жидким азотом (рис. 2, 3) [10, 12]. Однако рассмотренные приемы громоздки, и, кроме последнего, не отличаются универсальностью.

Нами для анализа водных проб небольшого объема были разработаны простые и универсальные квазитвердые гелеобразные излучатели на основе желатина или агар-агара [13, 14]. Дериватографическое и калориметрическое исследования желатиновых гелей позволили выбрать оптимальные условия их получения [15]. При изготовлении гелеобразных излучателей они легко принимают и сохраняют заданные размеры и форму, отличаются высоким качеством рабочей поверхности, а также возможностью проводить анализ в "тонком" или "ненасыщенном" слое. Техника изготовления квазитвердых излучателей очень проста. К анализируемому водному раствору непосредственно добавляют навеску сухого желатина или агар-агара, после легкого нагревания смесь переносят в кювету-формообразователь подходящих размеров, выполненную из гидрофобного материала. Затем путем контакта с гидрофобной пленкой, лежащей на гладкой поверхности, формируют упругий гелеобразный излучатель. Рабочая поверхность такого излучателя соответствует полированной. При помощи реологических исследований установлено, что вязкость и термостойкость желатинового геля увеличивается, если в излучатель добавить небольшое количество хингидрона, который не влияет на величину аналитического сигнала и предотвращает размягчение геля при большой экспозиции или мощности рентгеновского излучения [15]. Гелеобразные излу-

чатели пригодны для всех видов градуировки РФА. Они были использованы нами при анализе различных типов вод.

Чтобы изготовить квазитвердый излучатель из органического раствора (например, из органического экстракта, содержащего определяемые элементы), мы предложили способ получения из него органогеля на основе желатина [16]. Для этого к небольшому объему органического растворителя нужно добавить немного водного раствора желатина и ПАВ и слегка нагреть. После энергичного встряхивания смеси в течение нескольких секунд и последующего ее самопроизвольного охлаждения формируется излучатель, подобно водным желатиновым излучателям. Микроскопические наблюдения показали, что органогели представляют собой застывшую эмульсию масло—вода. Оказалось, что величина погрешности РФА с применением такой пробоподготовки связана с размерами частиц эмульсии (табл. 1) — погрешность тем больше, чем крупнее частицы. Размер последних коррелирует с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) применяемого ПАВ. Известные из справочной литературы численные значения ГЛБ могут быть использованы для предварительной оценки погрешности измерений.

**Стекловидные излучатели.** Известно, что при РФА твердых проб излучатели в виде стекловидных отливок имеют наиболее гладкую и воспроизводимую рабочую поверхность [1, 2]. Поэтому мы разработали новый способ изготовления из водных растворов органического стекловидного полимерного излучателя на основе сахарозы [17]. Для этого к небольшому объему анализируемого водного раствора добавляли сухую сахарозу или обычный сахар и нагревали смесь до 130—150 °С в течение 3—5 мин. В этих условиях под действием температуры происходит инверсия сахарозы и последующая ее карамелизация. Показано, что, несмотря на отщепление молекул воды в процессе карамелизации, для ее осуществления необходим первоначальный избыток воды [18]. Излучатели получались после охлаждения вязкой карамельной массы на гладкой гидрофобной, например, фторопластовой, плите в формирующем кольце из такого же материала. Эти излучатели имеют качество рабочей поверхности, подобное качеству поверхности традиционных неорганических стекол, в то время как на их изготовление требуется гораздо меньше времени и более низкая температура (табл. 2).

Т а б л и ц а 1

Средний размер частиц органогелей (мкм)

Растворитель	Поверхностно-активные вещества										
	Твин-80	Стеарокс	Сукцинол	Феноксол	Нонановая кислота	Гептановая кислота	Цетилпиридиний бромид	Олеат натрия	Проксанол	Неонол	Флотамин
<i>n</i> -Октан	60	<20	120	100	60	—	60	100	—	—	100
<i>n</i> -Гексан		20	150	160	—	—	55	80			60
Бутанол		40	60	—	40	40	10		80		60
Изоамиловый спирт			20	—	—		30	30			20
CHCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	130			60
CCl <sub>4</sub>	200		300		—		20	150		35	60

Т а б л и ц а 2

Сравнительные характеристики методик определения 1 % мас. меди с использованием различных стекол

Тип стекла	$T_{пл.}$ , °C	$\tau$ , мин	$S_r$
Карамель	130	3	0.07
Боратное	1100	50	0.08
Фосфатное	750	50	0.06

**Тонкослойные излучатели.** В качестве тонких пленок для РФА жидких сред могут служить полимерные пленки (рис. 2, 5), приготовленные испарением растворителя из анализируемой жидкости, в которой растворен подходящий полимер, или чаще применяемое простое высушивание жидкой пробы на подложке. Описано [19—21] нанесение раствора на фильтровальную бумагу, но в этом случае не исключена возможность возникновения нежелательного хроматографического эффекта. Немногие авторы [22—24] используют для этой цели целлюлозу, другие [25—27] — мембранные фильтры. Описано [28] использование поливинил-хлоридных фильтров. В работе [29] предложено готовить тонкослойные излучатели из угольных сорбатов нанесением на них раствора поликарбоната в дихлорметане. Высушивание микрообъема анализируемой пробы на кварцевой или стеклянной подложке всегда используется в рентгенофлуоресцентном методе с полным внешним отражением [30—32].

Работ по изготовлению полимерных пленочных излучателей в литературе встречается мало (см. рис. 1). В работах [33, 34] описано изготовление пленок из органических растворов; авторы каждый раз приклеивали майларовую

подложку к цилиндрическому кольцу-форме, а затем упаривали на этой пленке хлороформный экстракт с растворенным в нем полимером хлорином. Практически отсутствуют работы по изготовлению полимерных пленочных излучателей из воды и водных растворов. В работе [35] готовили раствор карбоксиметилцеллюлозы в анализируемой воде, помещали его в кольцо, лежащее на полиэтиленовой подложке, и высушивали до образования пленки. Описанный много лет назад способ изготовления желатиновых пленок [36] требует вакуумной аппаратуры, а получаемые пленки хрупки и недолговечны. Способы довольно громоздки и не могут быть рекомендованы для рутинного анализа.

Нами были разработаны простые способы изготовления полимерных пленочных излучателей для РФА малых объемов водных [37] и жидких органических [38] проб. Такие излучатели особенно удобны для РФА концентратов, представляющих собой небольшой объем жидкости. Условия изготовления пленок были выбраны по результатам изучения их реологических свойств [37].

Для изготовления пленок из жидких органических проб использовали блок-сополимер полисилоксана с органическим поликарбонатом (карбосил-70), растворимый в хлороформе. В органический растворитель, содержащий определяемые примеси, добавляли навеску сухого полимера. Полученный раствор помещали во фторопластовую кювету, соответствующую по размерам прободержателю рентгеновского спектрометра. После испарения основной части хлороформа кювету помещали в чашку Петри, закрывали крышкой и оставляли до полного испарения растворителя. В результате на дне кюве-

ты получалась пленка, которая содержала микроколичества определяемого элемента.

Пленочные излучатели из водного раствора готовили растворением небольшой массы желатина или поливинилового спирта в небольшом объеме анализируемой пробы. После растворения полимера раствор переводили в тефлонный тигель, размер которого соответствовал размеру прободержателя рентгеновского спектрометра, и высушивали. Для повышения прочности и эластичности таких излучателей в их состав вводили глицерин, выступающий в роли пластификатора. Установлено, что получаемые пленки остаются тонкими даже при их изготовлении из минерализованной воды. Предложенные пленочные излучатели устойчивы в вакууме, создаваемом в камерах рентгенофлуоресцентных спектрометров при определении легких элементов, и в течение длительного времени они не меняют своих свойств при хранении в воздушной атмосфере.

Для снижения границы определяемых содержаний примесей при помощи РФА прибегают к их предварительному концентрированию. Анализ литературных данных показал, что почти половина публикаций по РФА жидкостей посвящена методикам с предварительным концентрированием примесей (рис. 3). Простейший вариант концентрирования путем выпаривания растворов на подложке, а также широко применяемые для этой цели осаждение, соосаждение [39, 40] и сорбция [41, 42] дают излучатели с шероховатой пористой поверхностью, а получаемым концентратам трудно придать форму, удобную для РФА. Это отрицательно сказывается на погрешности результатов анализа. Большое число работ посвящено РФА с предварительным экстракционным концентрированием определяемых элементов в виде различных комплексных соединений [38, 43, 44]. Излучатели получают выпариванием органического растворителя на подходящей подложке [43] или изготовлением из экстракта полимерной пленки на основе хлорина [33, 34] или разработанной нами пленки на основе карбосила-70. Как уже отмечалось, хорошо сочетается с указанным видом концентрирования предложенный нами квазитвердый органогелевый излучатель [16]. Реже определяемые элементы экстрагируют из исследуемых водных растворов расплавами легкоплавких органических веществ, которые при комнатной температуре затвердевают [45]. Такие экстракты могут быть прямо использованы в каче-

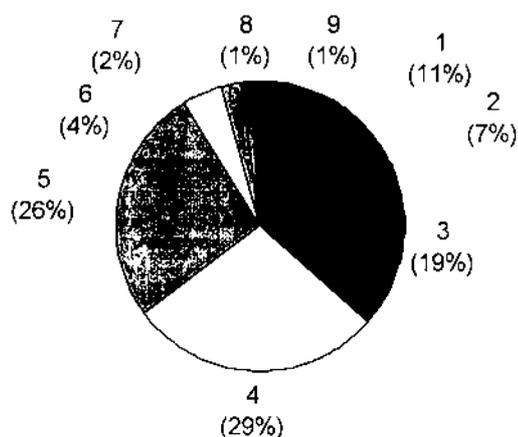


Рис. 3. Концентрирование перед рентгенофлуоресцентным анализом жидкостей: 1 — выпаривание; 2 — фильтрование; 3 — осаждение, соосаждение; 4 — сорбция; 5 — экстракция; 6 — направленная кристаллизация; 7 — ионообменное; 8 — электрохимическое; 9 — другие методы. В скобках указана частота использования данного вида концентрирования.

стве излучателей. Иногда для концентрирования примесей из растворов применяют их электроосаждение на графитовой подложке [46].

Мы предложили сочетать РФА с кристаллизационным концентрированием при помощи низкотемпературной направленной кристаллизации (ННК). В процессе ННК примеси, присутствующие в исходном сырье, отесняются движущимся фронтом кристаллизации в конечную незакристаллизовавшуюся часть слитка и там нака-

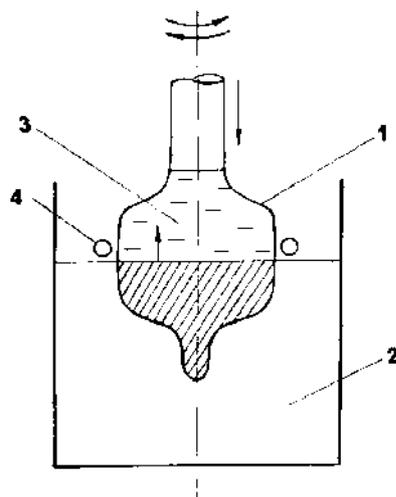


Рис. 4. Схема автоматизированной установки для низкотемпературной направленной кристаллизации воды: 1 — контейнер; 2 — антифриз; 3 — анализируемый раствор; 4 — нагреватель.

пливаются [47]. Эта часть слитка, представляющая собой отходы в технологии выращивания монокристаллов, служит аналитическим концентратом. Если кристаллизации подвергается водный раствор, примесь перераспределяется между льдом и маточным раствором. Схема ННК для концентрирования примесей из воды или водно-солевых растворов показана на рис. 4. Последнюю (верхнюю) часть полученного слитка отделяют, добавив к ней отмеренный объем горячей воды, взвешивают, готовят из нее подходящий излучатель и анализируют.

Интересной особенностью ННК водных растворов является тот факт, что примеси самой разной природы в одинаковых условиях кристаллизации имеют близкие характеристические коэффициенты распределения (рис. 5, а). Так, неорганические примеси (катионы щелочных, щелочно-земельных, тяжелых металлов, их комплексы и анионы), органические примеси, частицы гетерофазных систем (эмульсий, суспензий) с одинаковой степенью оттесняются фронтом кристаллизации в концентрат, то есть происходит групповое концентрирование. А в равновесных условиях примесь вообще не входит

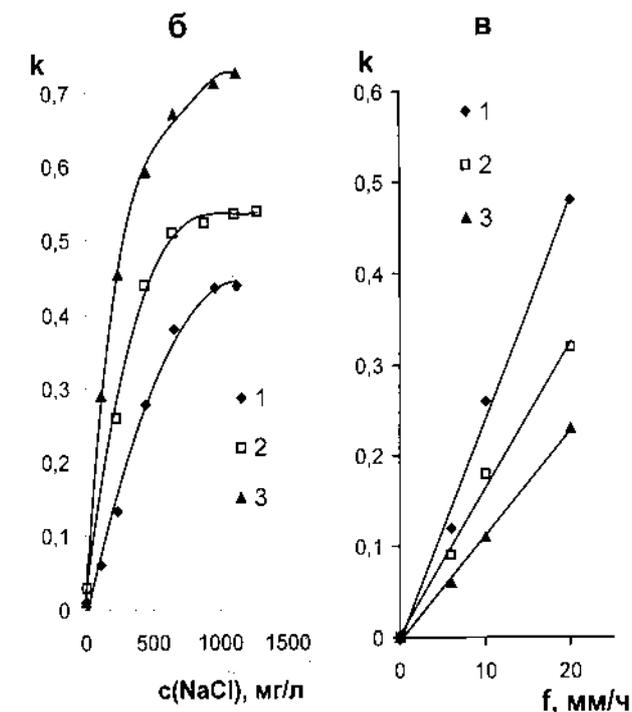


Рис. 5. Особенности низкотемпературной направленной кристаллизации воды. а — Влияние природы примесей; б — скорости кристаллизации: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 50 мм/ч; в — степени минерализации анализируемой воды: 1 — 750, 2 — 500, 3 — 250 мг/л NaCl.

в кристаллическую решетку льда и коэффициенты распределения равны нулю [48]. При ННК слабоминерализованной, например, природной воды степень оттеснения всех без исключения примесей зависит от степени минерализации этой воды — чем больше в воде растворенных солей, тем хуже оттесняются примеси (рис. 5, б). Одна-

### Т а б л и ц а 3

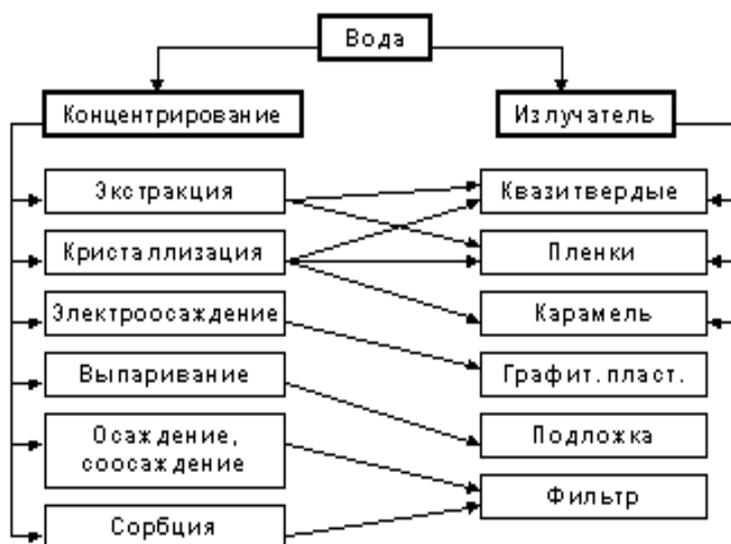
#### Характеристики рентгенофлуоресцентных методик с применением разработанных квазитвердых излучателей

Исследуемый объект	Элементы	Вид излучателя	$c_n$ ( $c_{\min}$ )	$S_r$
Вода	Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi, Ag, Cd	Желатиновый или агар-агаровый	0.5–3 мг/л	0.01–0.07
ВТСП керамика	Y, Ba, Cu	Желатиновый	3–5 % мас.	0.04–0.06
Питьевая вода	Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi, Ag, Cd	Желатиновый	0.01–0.04 мг/л	0.01–0.07
Сточная вода	Zn	Крахмальный	5 мг/л	0.12
Раствор CsI	Zn	Крахмальный	$5 \cdot 10^{-4}$ % мас.	0.12
Сточная вода	Cu	Из акрилового кремнийорганического полимера	5 мг/л	0.11
Питьевая вода	Co	Органогелевый	0.5 мг/л	0.14
Питьевая вода	As, Se	Пленочный (карбоксил-70)	2.5–5 мкг/л	0.08–0.09
Сточная вода ZnSe	Se	Стекловидный, карамель – из водного концентрата	0.05 мг/л	0.08
Сточная вода	Cu	Пленочный (желатин+глицерин)	0.1 мг/л	0.07

ко коэффициенты распределения можно существенно уменьшить, если процесс кристаллизации проводить при малой скорости кристаллизации (рис. 5, в).

Применение такой кристаллизации для анализа позволяет снизить границы определяемых содержаний примесей на 1—2 порядка в зависимости от минерализации воды. Концентрирование при помощи низкотемпературной НКК выгодно отличается от других приемов предварительного концентрирования тем, что оно протекает при отрицательных температурах и, будучи физическим методом, не требует применения реагентов, что обеспечивает низкий уровень фона, а также легко поддается автоматизации.

Для РФА концентратов, полученных низкотемпературной направленной кристаллизацией водного раствора, мы предложили готовить из них гелеобразные, полимерные пленочные или стекловидные карамельные излучатели. Из органических концентратов, полученных экстракцией примесей при помощи растворителя, можно готовить полимерные пленочные или органогелевые излучатели. Общую схему изго-



товления квазитвердых излучателей из жидких концентратов иллюстрирует рис. 6. Примеры РФА с использованием разработанных нами квазитвердых излучателей приведены в табл. 3.

Таким образом, в РФА жидких сред нашли применение те методы концентрирования, которые позволяют в процессе обогащения получать удобные для анализа образцы. Выше приведена схема сочетания разных методов концентрирования примесей и наиболее удачных излучателей.

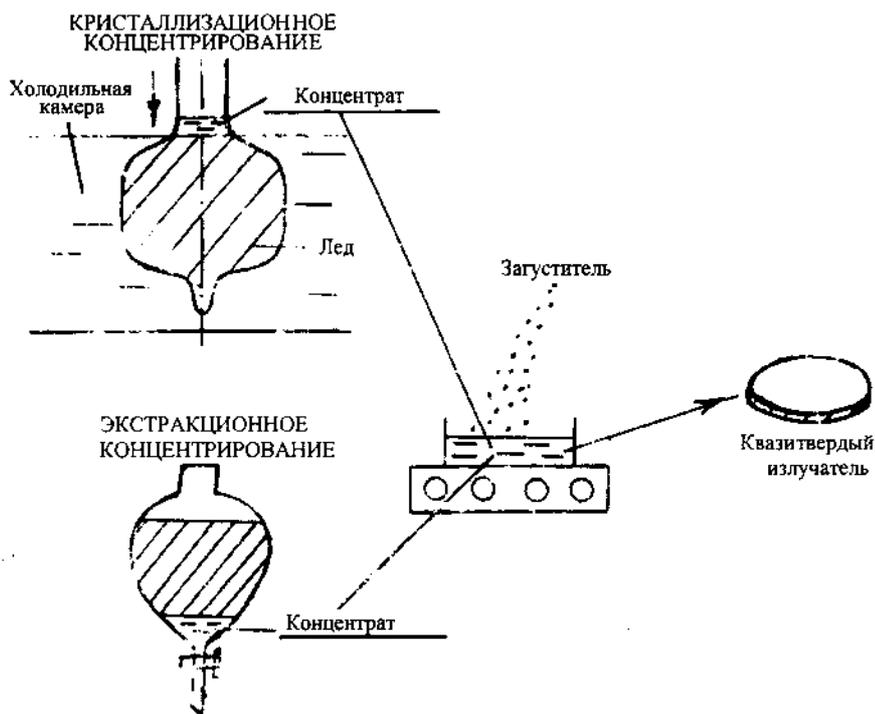


Рис. 6. Схема разработанных способов изготовления квазитвердых излучателей из жидких концентратов.

**РЕЗЮМЕ.** Узагальнено та зіставлено із загальним станом проблеми результати автора з прободготовки рідких середовищ для рентгенофлуоресцентного аналізу. Доведено, що найкращими для такого аналізу є квазитверді випромінювачі на основі желатину або агару, полімерні скельця на основі сахарози та полімерні плівки, виготовлені з рідини, зокрема, з рідкого концентрату домішок, що визначаються.

**SUMMARY.** Results obtained by author on the problem of sample preparation of liquid media for X-Ray fluorescence analysis are summarized and compared with total state of this problem. It is shown that the quasi-solid specimens on the base of gelatine or agar, polymer glasses on the base of sucrose and polymer films prepared from the liquid, in particular, from liquid concentrate of impurities, are the best ones.

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. -Новосибирск: ВО "Наука", 1994.
2. Blank A.B., Eksperiandova L.P. // X-ray Spectrom. -1998. -**27**. P. 147—160.
3. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Под ред. Н.Ф. Лосева. -Новосибирск: СО "Наука", 1991.
4. Физические методы анализа следов элементов: Пер. с англ. / Под ред. И.П. Алимарина. -М.: Мир, 1967. -С. 227.
5. Смагунова А.Н., Базыкина Е.Н. // Журн. аналит. химии. -1985. -**40**. -С. 773—776.
6. Автоматический рентгенофлуоресцентный комплекс АСАК-АСЭМ@LAST (<http://www.technolink.spb.ru/index.php?pid=206>, доступно 31.05.2005).
7. USA Pat. № 4665759. -Publ. 1987.
8. А.с. 1594371 СССР, МКИ G 01 N 1/28. -Опубл. 23.09.90; Бюл. № 35.
9. Лямина О.И., Куприянова Т.А., Гимельфарб Ф.А. // Журн. аналит. химии. -1995. -**50**, № 3. -С. 271—276.
10. Mantler M., Taut T. // X-ray spectrom. -1989. -**18**. -P. 105—108.
11. Щербаков К.Г., Гимельфарб Ф.А. // Журн. аналит. химии. -1993. -**48**, № 11. -С. 137—143.
12. Пат. 2115913 России, МКИ G 01 N 21/64. -Опубл. 20.07.98; Бюл. № 20.
13. Eksperiandova L.P., Spolnik Z.M., Blank A.B. // Adv. X-ray. Anal. -1995. -**38**. -P. 735.
14. Пат. 20805А України, МКИ G 01 N 23/223. -Опубл. 27.02.98; Бюл. № 1.
15. Экспериандова Л.П., Макаровская Я.Н., Бланк А.Б. и др. // Вестн. Харьковск. ун-та. Химия. -1999. -Вып. 3(26), № 432. -С. 148—152.
16. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Makarovskaya Y.N. // X-Ray Spectrom. -1999. -**28**. -P. 24—26.
17. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Fokina I.I. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1998. -**361**. -P. 287, 288.
18. Фокина И.И., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // Вестн. Харьковск. ун-та. Химия. -1998. -Вып. 2, № 420. -С. 93—96.
19. Семенов А.Д., Соьер В.Г., Каталевский Н.И. // Тр. 3 Всерос. конф. "Анализ объектов окружающей среды" (ЭКОАНАЛИТИКА'98). -Краснодар, 1998. -С. 391—392.
20. Kawauchi Akihiko, Ishida Masahiro, Saitoh Ikuko. // Spectrosc. Lett. -1996. -**29**, № 6. -P. 979—993.
21. Kosconya A., Guguianu G., Demeter I. et al. // Nuc. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. -2002. -**189**. -P. 511—515.
22. Mudher K.D., Singh, Krishnan K., Jayadevan N.C. // Proc. Nucl. and Radiochem. Symp. -Visakhapatnam. -1992. -P. 373—375; РЖХим. -1997, 7 Г 106.
23. Пат. РФ 2139524. -Опубл. 1999.
24. Гордеева В.П., Статкус М.А., Сорокина Н.М. и др. // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 8. -С. 834—841.
25. Injuk J., Van Grieken R., Klockenkamper R. et al. // Spectrochim. acta. B. -1997. -**52**, № 7. -P. 977—984.
26. Pirokawa Fakeshi, Xia Wen, Nishiyama Fumitaka et al. // Anal. Sci. -1995. -**11**, № 5. -P. 801—807.
27. Тютюнник О.А., Варшал Г.М., Коцеева И.Я. и др. // Журн. аналит. химии. -2000. -**55**, № 4. -С. 392—395.
28. Hurist James A. // Anal. Chim. Acta. -1996. -**334**, № 3. -P. 331—336.
29. Iwatsuki M., Kyotani T., Koshimizu S. // Anal. Sci. -1997. -**13**, № 5. -P. 807—813.
30. Wobrauschek P., Strelci C., Kregsamer P. et al. // J. Trace and Microprobe Tech. -1996. -**14**, № 1. -P. 103—107.
31. Anjos M.J., Lopes R.T., Jesus de E.F.O. et al. // Spectrochim. Acta. Pt B. -2003. -**58**. -P. 2227—2232.
32. Costa A.C.M., Anjos M.J., Lopes R.T. et al. // Ibid. -2003. -**58**. -P. 2199—2204.
33. Уваров А.И., Володин С.А., Ревенко А.Г. // Завод. лаборатория. -1988. -**54**, № 9. -С. 45—47.
34. Ревенко А.Г., Володин С.А., Уваров А.И. // Там же. -1991. -**57**, № 4. -С. 29—30.
35. Волков В.Ф., Семенова Е.Б., Герасимов С.А., Синицын В.Н. // Там же. -1988. -**54**, № 12. -С. 46—51.
36. Rothe G. Koster. // Z. Analyt. Chem. -1964. -**201**, № 4. -P. 241—245.
37. Экспериандова Л.П., Щербаков И.Б., Макаровская Я.Н., Бланк А.Б. // Вісн. Харк. ун-ту. Хімія. -2002. -Вип.9(32), № 573. -С. 96—100.
38. Макаровская Я.Н., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. -1999. -**54**, № 11. -С. 1167—1170.
39. Peraniemi Sirpa, Vepsalainen Jouko, Mustalahti Heikki, Anlgen Markku // Fresenius' J. Anal. Chem. -1992. -**344**, № 3. -P. 118—122.
40. Iwatsuki Masaaki, Ali Muhammad, Kiotani Tomohiro, Fukasawa Tsutomu // Anal. Sci. -1996. -**12**, № 1. -P. 71—75.
41. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Якушев А.И. и др. // Завод. лаборатория. -2003. -**69**, № 9. -С. 6—7.
42. Nagata Noemi, Peralta-Zamora Patricia G., Kubota Lauro T., Bueno Maria Izabel M.S. // Anal. Lett. -2000. -**33**, № 10. -P. 2005—2020.
43. Yuan H., Liu Y., Jia L. // Fanxi Huanxe. -1989. -**51**. -P. 652—657.
44. Гайнутдинова Д.Ф. // Завод. лаборатория. -2001. -**67**, № 8. -С. 6—8.
45. Лозунова С.Г., Лобанов Ф.И., Сарженко И.Н. и др. // Журн. аналит. химии. -1995. -**50**. -С. 994—998.
46. Prange A. // Spectrochim. Acta B. -1989. -**44**. -P. 437—441.
47. Бланк А.Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. -М.: Химия, 1986.
48. Фокина И.И., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // Вестн. Харьковск. ун-та. Химия. -1998. -Вып. 2, № 420. -С. 93—96.