

Р. В. Абражеев (к.х.н., доц.), Н. И. Куанчу Нжеуджи (асп.),
О. В. Нипрук (д.х.н., проф.), Е. В. Елипашева (к.х.н., доц.)

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Br, I, Mo, W И Cr В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
кафедра аналитической и медицинской химии химического факультета
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23; e-mail: abrazheev@chem.unn.ru

R. V. Abrazheev, N. N. I. Kuanchu, O. V. Nipruk, E. V. Elipasheva

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF Br, I, Mo, W AND Cr IN AQUEOUS SOLUTIONS

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

23, Prospekt Gagarina Str., 603022, Nizhnyi Novgorod, Russia; e-mail: abrazheev@chem.unn.ru

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения Br, I, Mo, W и Cr в водных растворах. Построены градуировочные графики для определения названных элементов при различных характеристических длинах волн. Наименьшее значение предела обнаружения достигнуто для молибдена (по линии K_{α}) – $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, наибольшее – для иода (по линии K_{α}) – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Наибольшая относительная случайная погрешность составила 6% для иода (по линии K_{α}), для остальных элементов она в пределах 1–3%. Установлено сильное взаимное мешающее влияние элементов на результаты совместного определения, при этом иод сильнее мешает определению брома, чем наоборот, и молибден сильнее мешает определению вольфрама.

Ключевые слова: взаимное мешающее влияние элементов; водные растворы; градуировочные графики, определение брома, иода, молибдена, вольфрама и хрома; рентгенофлуоресцентный метод; способ добавок; сравнение характеристических линий

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – современный метод, позволяющий определять значительное число химических элементов. К достоинствам метода следует отнести простую пробоподготовку, экспрессность, прецизионность, неразрушающий характер, малую зависимость от химической формы нахождения определяемого элемента в пробе, возможность определения нескольких аналитов без их отделения друг от друга. Существенным недостатком РФА является матричный эффект, возникающий, как правило, в результате поглощения характеристического излучения определяемого элемента атомами сопутствующих элементов.

A method for the X-ray fluorescence determination of Br, I, Mo, W, and Cr in aqueous solutions has been developed. Calibration graphs were constructed for the determination of the mentioned elements using different characteristic wavelengths. The lowest detection limit was achieved for molybdenum (K_{α} line) – $3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, whereas the highest was obtained for iodine (K_{α} line) – $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L. The highest relative random error was 6% for iodine (K_{α} line); for the other elements it ranged within 1–3%. Strong mutual interference effects of the elements on each other's determination were established, with iodine interfering more strongly with the determination of bromine than vice versa, and molybdenum interfering more strongly with the determination of tungsten.

Key words: aqueous solutions; calibration graphs; comparison of characteristic lines; determination of bromine, iodine, molybdenum, tungsten, and chromium; mutual interference of elements; standard addition method; X-ray fluorescence method

Анализ литературных источников, опубликованных в последние годы, показал, что рентгенофлуоресцентный метод активно применяется для определения широкого круга металлов в различных объектах. Так, экспресс-анализ снежного покрова в промышленных зонах с помощью РФА позволил определить содержание Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и V ¹. Определение золота в драгоценных сплавах выполнено авторами ². Они установили, что в присутствии Ag, Cu, Zn, Ni и Pd растёт погрешность анализа, и использовали многофакторный регрессионный подход для ее снижения. Методом РФА было установлено ³, что вследствие селективного выщелачивания Cu и Pb с поверхности древних серебряных монет содержание серебра в патине превышало объемное содержание до

Дата поступления 17.12.25

30%, что свидетельствует о необходимости применения методов профилирования по глубине (например, микро-РФА) или анализа шлифов в исследованиях культурного наследия. Определение следовых количеств Fe и Cr в сверхтонкой алюминиевой фольге, выполненное в работе ⁴, выявило занижение результатов вследствие неучтенного самопоглощения. Авторы предложили снизить его, учитывая толщину фольги, что обеспечило точность контроля. В работе с использованием волнодисперсионного РФА показано ⁵, что повышенное содержание K и Rb в глинах снижает температуру обжига и увеличивает пористость керамических изделий.

Важной особенностью РФА-анализа является возможность неразрушающего исследования. В работе ⁶ предложена рентгенофлуоресцентная методика определения Mo и Co в цементированных карбидах без разрушения образцов, что сократило время анализа более чем на 75%.

Рентгенофлуоресцентный анализ применяется и в исследовании проб с органической матрицей. В работе ⁷ было определено содержание Fe и Zn в металлоорганических соединениях, а использование программного обеспечения ALPHA-VRA-30 обеспечило высокую точность результатов, особенно с учетом частичного перекрытия аналитических линий определяемых элементов. Полимерные гидрогели, используемые для очистки воды, были непосредственно (без элюирования) проанализированы РФА ⁸, что подтвердило эффективное совместное удержание Fe, Mn, Cu, Cr, Co и Ni.

Кроме твердых проб, объектами рентгенофлуоресцентного анализа могут быть и жидкие среды. В работе ⁹ анализированы цинксодержащие хелатные комплексы, как в форме твердых излучателей, так и в форме водных растворов. Было показано, что при анализе растворов снижается влияние Ca и Fe на результаты определения цинка.

Применение рентгенофлуоресцентного анализа в экологических исследованиях позволяет реконструировать исторические тенденции загрязнения и выявлять антропогенные источники металлов. Анализ кернов верховых болот Архангельской области методом энергодисперсионного РФА показал повышенные концентрации Ti, Cr, Pb в верхних слоях, коррелирующие с деятельностью металлургических комбинатов по переработке сульфидных руд ¹⁰. Анализ таежных почв полуострова Ямал после лесных пожаров разного возраста (7, 23 и 30 лет) не выявил значимых долгосрочных изменений концентраций Fe, Mn и Cr, что позволило предположить авторам ¹¹, что в олиготрофных северных экосистемах тяжелые металлы остаются относительно инертными. При анализе городских почв установлено ¹², что существенными факторами, влияющими на концент-

рации Pb, Zn и Cu, являются количества общего органического углерода и карбонатов, меняющие вымываемость и биодоступность металлов. Исследование *Achillea millefolium* (тысячелистника обыкновенного) с применением энергодисперсионного РФА и гамма-спектрометрии выявило ¹³, что участки с высоким содержанием Zn и Mn систематически характеризовались низкими концентрациями Cd и Pb, что, возможно, указывает на конкурентное ингибирование поглощения в корнях растений.

Содержание неметаллов также является предметом рентгенофлуоресцентного анализа. В работе ¹⁴ авторы предложили методику определения иода в молоке, отметив высокую экспрессность определения, отсутствие этапов лиофилизации или кислотного разложения пробы. В работе ¹⁵ показана пригодность метода РФА для определения микрограммовых масс иода в поливитаминных таблетках, со случайной погрешностью не более нескольких процентов. Авторы ¹⁶ выполнили определение Br, Cl, F, P, S в почвах и донных отложениях, показав наличие спектральных и матричных помех. В статье ¹⁷ была предложена методика с применением портативного РФА анализатора для обнаружения брома как маркера антипиреновых строительных пен, что позволило надежно различать строительные изоляционные материалы и упаковочные пены, встречающиеся в окружающей среде. В ¹⁸ разработана методика определения брома и иода в почвах с использованием вторичных мишеней (Mo и Al₂O₃), снижающем спектральные помехи.

Таким образом, РФА широко применяется при исследовании горных пород и почв, металлов, их сплавов, фармацевтических продуктов, которые являются, главным образом, твердыми объектами. Для анализа растворов рентгенофлуоресцентный метод применяется реже, поэтому работа, которая посвящена рентгенофлуоресцентному определению ионов в растворе, является актуальной.

Целью настоящей работы являлась оценка возможностей рентгенофлуоресцентного метода для анализа водных растворов, содержащих Br, I, Mo, W, Cr.

Материалы и методы

Градуировочные растворы приготовили, растворив навески соответствующих солей (бромид калия, иодида натрия, молибдата аммония, вольфрамата натрия, нитрата хрома) квалификации чистоты «х.ч.», взятые на весах AND GR-200, в дистиллированной воде. Приготовленные растворы галогенидов стандартизировали аргентометрическим титрованием (метод Фольгарда), растворы ионов металлов – комплексонометричес-

ким титрованием (Cr – обратным титрованием солью цинка, Mo и W определяли после восстановления). Аликвоты разбавленных в желаемое число раз растворов индивидуальных солей, их смесей (при исследовании взаимного влияния) или объектов анализа помещали в кювету, дно которой затягивали полипропиленовой пленкой, прозрачной для рентгеновского излучения. Аналитический сигнал (скорость счета в тыс. импульсов в секунду на микроампер – cps/ μ A) измеряли на рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-900. Управление прибором, задание условий измерения, сбор и обработку результатов проводили с помощью установленного на персональном компьютере программного обеспечения. Полученные результаты фиксировали.

Результаты и обсуждение

Программное обеспечение спектрометра EDX-900 позволяет выполнять определение рассматриваемых элементов при нескольких линиях. Их характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1
Условия определения изучаемых элементов методом РФА на EDX-900*

Элемент	Аналитическая линия	Энергия аналитической линии, кэВ	Аналитический интервал, кэВ
Cr	K_{α}	5.4	5.22–5.62
	K_{β}	5.9	5.74–6.14
W	L_{α}	8.4	8.2–8.6
Br	K_{α}	11.9	11.66–12.16
	K_{β}	13.3	13.04–13.54
Mo	K_{α}	17.5	17.20–17.70
	K_{β}	19.6	19.38–19.88
I	K_{α}	28.5	28.12–28.92
	K_{β}	32.3	31.78–32.78

* В порядке возрастания энергии аналитической линии.

Из таблицы следует, что определение изучаемых элементов, за исключением W, может быть выполнено, по крайней мере, по двум линиям. Энергия линий K_{α} и K_{β} вольфрама слишком велика и поэтому на EDX-900 их использовать нельзя. Очевидно, что возможности анализа по разным линиям одного элемента будут отличаться.

Для построения градуировочных графиков были приготовлены серии растворов KBr, NaI, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, Na_2WO_4 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Растворы анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900 в выбранных условиях. По полученным данным строили зависимости интенсивности аналитической линии от концентрации элемента в растворе – градуировочные графики.

На рис. 1 в качестве примера представлен градуировочный график для определения молибдена.

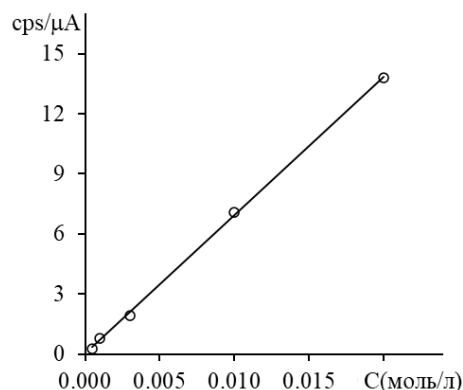


Рис. 1. Градуировочный график для определения Mo в водных растворах: EDX-900; напряжение на трубке 50 кВ; линия Mo K_{α} ; время регистрации 100 с

По полученным данным рассчитали уравнения градуировочных графиков для определения выбранных элементов методом наименьших квадратов (табл. 2). Для всех изученных линий в рассматриваемой области концентраций элементов выполняется прямо пропорциональная зависимость интенсивности от концентрации с высокими значениями коэффициентов детерминации – не менее 0.98. Это подтверждает пригодность выбранного подхода к анализу. В целом, для однотипных линий наблюдается соответствие полученных результатов известным закономерностям – в РФА чем выше молярная масса элемента, тем более низкие концентрации обычно можно определять. Исключение представляет иод, для которого угловой коэффициент при обеих линиях меньше, чем для брома. Кроме того, для одного и того же элемента угловые коэффициенты для линий K_{α} превышают аналогичные величины для K_{β} и, тем более, для L_{α} . Так, при линиях L_{α} определение хрома и брома в выбранном интервале концентраций невозможно из-за маленьких значений измеряемых аналитических сигналов. Это объясняет тот факт, что в программном обеспечении в большинстве случаев именно линии K_{α} являются рекомендуемыми «по умолчанию» при определении изучаемых элементов, а другие следует выбирать вручную.

Оценили относительную погрешность результатов измерений при концентрациях, соответствующих линейной области градуировочных графиков. Из полученных данных следует, что определение хрома и молибдена можно проводить с погрешностью не более 1–2 %. Наибольшее значение погрешности наблюдалось при определении иода – около 6%, что, в целом, связано с невысокой интенсивностью линии.

Сравнение угловых коэффициентов в уравнениях графиков, которые представляют собой коэф-

Параметры градуировочных зависимостей для определения Cr, Br, Mo, I и W в водных растворах рентгенофлуоресцентным методом на EDX-900 по доступным аналитическим линиям (EDX-900, напряжение на трубке 50 кВ, время регистрации 100 с)

Определяемый элемент	Объект анализа, раствор	Уравнения градуировочных графиков ($n=5$, $P=0.95$)*	Коэффициент детерминации R^2
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$y_{K_\alpha} = (49.3 \pm 0.4)x$ $y_{K_\beta} = (8.6 \pm 0.1)x$	0.9998
Br	KBr	$y_{K_\alpha} = (3.5 \pm 0.1) \cdot 10^2 x$ $y_{K_\beta} = (60 \pm 2)x$	0.9971
Mo	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	$y_{K_\alpha} = (6.9 \pm 0.1) \cdot 10^2 x$ $y_{K_\beta} = (59 \pm 7)x$ $y_{L_\alpha} = (1.00 \pm 0.02)x$	0.9994
I	NaI	$y_{K_\alpha} = (14 \pm 1)x$ $y_{K_\beta} = (3.0 \pm 0.2)x$	0.9821
W	Na_2WO_4	$y_{L_\alpha} = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^2 x$	0.9929

* y – интенсивность рентгеновской флуоресценции, cps/A; x – молярная концентрация элемента в анализируемом растворе.

фициенты чувствительности, позволяет делать предварительные выводы о возможности методик определения в области низких концентраций, однако, для объективной оценки необходимо установить пределы обнаружения. С этой целью измерили интенсивность 50 холостых проб (дистиллированной воды) при выбранных условиях анализа. Проверили подчинение результатов измерения рентгеновской флуоресценции холостого опыта нормальному распределению с помощью коэффициентов асимметрии и эксцесса. Предел обнаружения оценивали по предварительно рассчитанному уравнению градуировочного графика с учетом утроенного стандартного отклонения сигнала холостого опыта (табл. 3).

Таблица 3

Пределы обнаружения элементов в водных растворах (EDX-900, напряжение на трубке 50 кВ, время регистрации 100 с)

Элемент	Линия	C_{min} , моль/л
Mo	K_α	$3 \cdot 10^{-7}$
W	L_α	$1 \cdot 10^{-6}$
Br	K_α	$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	K_α	$2 \cdot 10^{-6}$
I	K_α	$4 \cdot 10^{-6}$

Видно, что наиболее низкие пределы обнаружения наблюдаются при линии K_α для молибдена и вольфрама, а наиболее высокий предел обнаружения – для иода. Более низкая чувствительность определения вольфрама по сравнению с молибденом связана с тем, что определение вольфрама проводится по линии L_α а определение молибдена и остальных в данной работе – по линии K_α . Линии K имеют в целом более высокую интенсивность по сравнению с линиями L . Использование линии K для определения вольфрама недоступно из-за ее высокой энергии (58.9 кэВ).

Наличие мешающего влияния устанавливали по итогам сравнения результатов анализа смешанных растворов солей и растворов индивиду-

альных солей таких же концентраций с помощью простого теста Стьюдента. Установили, что как при одновременном присутствии брома и иода, так и при одновременном присутствии молибдена и вольфрама в анализируемом растворе наблюдается занижение измеряемого аналитического сигнала. Это может быть связано с поглощением характеристического излучения определяемого элемента в присутствии сопутствующего. Сила влияния возрастает с ростом концентрации обоих элементов: при концентрации определяемого элемента порядка 0.05 моль/л влияние проявляется при содержании мешающего 20–70 % (в зависимости от элемента и аналитической линии) от определяемого, при концентрации 10^{-4} моль/л мешающее влияние начинает проявляться при полутора-двухкратном избытке. В целом, мешающее влияние брома на результаты определения иода проявляется в меньшей степени, чем мешающее влияние иода на результаты определения брома, также установлено, что вольфрам сильнее мешает определению молибдена, чем наоборот.

С учетом значительного мешающего влияния, анализ реальных объектов выполняли способом добавок, для чего растертую навеску витаминно-минерального комплекса отечественного производства с заявленными в описании препарата концентрациями элементов (образец №1) обработали азотной кислотой, разбавили в мерной колбе дистиллированной водой и отфильтровали. Приготовили серию растворов с одинаковым содержанием анализируемого раствора и возрастающим объемом стандартного раствора молибдата аммония. Результаты измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции серии растворов использовали для расчета содержания молибдена в препарате. При анализе морской соли (образец №2) на содержание иода и брома ее точную навеску растворили в мерной колбе в дистиллированной

воде. Серию растворов приготовили и результаты обрабатывали способом, аналогичным вышеописанному. Результаты анализа представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты анализа реальных объектов способом добавок (EDX-900)

Образец	Элемент	Определено ($n=3, P=0.95$)
№1	Mo	115±15 мкг в таблетке
№2	Br	$(4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \%$
	I	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \%$

Литература

1. Мельниченко М.А. Определение содержания токсикантов в твердой фазе снега методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии // Актуальные вопросы современной науки. – 2021. – №2. – С.24-27.
2. Хабеев И.А., Царенко В.А., Хабеев С.И., Чехмарев В.С., Грузенкин Д.В. Разработка и внедрение методики рентгенофлуоресцентного определения золота в ювелирных сплавах в аналитическом центре ОАО «Красцветмет» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т.86, №6. – С.14-23.
3. Федан П.В., Мухаметшин Д.Г., Храменкова Р.Х., Ситдилов А.Г. Химический состав серебряных монет второй половины XIV-первой трети XV вв., имевших хождение в болгарском улусе // Археология евразийских степей. – 2020. – №5. – С.214-226.
4. Патент №2781625 РФ. Способ рентгенофлуоресцентного определения содержания примесей металлов в тонких металлических фольгах / Калинин Б.Д. // Изобретения. Полезные модели. – 2022. – №29.
5. Курьян Н.Н., Ануфрик С.С., Зноско К.Ф., Жукова И.И. Спектральный анализ элементного состава керамической плитки производства ОАО «Керамин» // Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление. – 2017. – Т.7, №1. – С.69-78.
6. Таланова В.Н., Лепендина О.Л., Китаева Д.Х., Кабаева Н.М., Таказова Р.У., Буяновская А.Г. Экспресс-метод рентгенофлуоресцентного анализа интеркаляционных соединений на содержание кобальта и молибдена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т.87, №8. – С.12-18.
7. Лукьянова О.П., Казеев К.Ш., Шерстнев А.К., Колесников С.И. Содержание тяжелых металлов в почвах кладбищ // Гигиена и санитария. – 2023. – Т.102, №1. – С.22-28.
8. Симакина Я.И., Кузьмина Т.Г., Сенин В.Г. Исследование сорбционных свойств полимерных гидрогелей на основе акриламида спектральными методами анализа // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т.76, №11. – С.997-1003.
9. Марухленко А.В., Максимова Т.В., Плетенева Т.В., Морозова М.А. Разработка и валидация методики количественного определения цинка в его хелатных комплексах с использованием энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2021. – Т.10, №4. – С.154-161.
10. Яковлев Е.Ю., Дружинина А.С., Дружинин С.В., Бедрин Д.Д., Орлов А.С., Спиров Р.К., Мищенко Е.В., Жуковская Е.В. Оценка физико-химических

Полученные результаты по содержанию молибдена соответствуют данным, приведенным в аннотации на препарат (образец №1, паспортное содержание молибдена 100±8 мкг на таблетку).

Результаты определения брома и иода в морской соли не противоречат имеющейся в доступных источниках информации по ее составу. Это подтверждает пригодность способа добавок при анализе реальных объектов сложного состава и в целом метода РФА для решения поставленных задач.

References

1. Mel'nichenko M.A. *Opreделение soderzhaniya toksikantov v tverдой faze snega metodom rentgenofluorestsentnoy spektrometrii* [Determination of the content of toxicants in the snow solid phase by X-ray fluorescence spectrometry]. *Aktual'nye voprosy sovremennoi nauki* [Current issues of modern science], 2021, no.2, pp.24-27.
2. Khabeev I.A., Tsarenko V.A., Khabeev S.I., Chekhmarev V.S., Gruzenkin D.V. *Razrabotka i vnedrenie metodiki rentgenofluorestsentnogo opredeleniya zolota v yuvelirnykh splavakh v analiticheskom tsentre OAO «Krasetsvetmet»* [Development and implementation of X-ray fluorescence technique for gold determination in jewelry alloys at the analytical center of the JSC «Krasetsvetmet»]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Material diagnostics], 2020, vol.86, no.6, pp.14-23.
3. Fedan P.V., Mukhametshin D.G., Khrumchenkova R.Kh., Sitdikov A.G. *Khimicheskii sostav serebrianykh monet vtoroy poloviny XIV pervoy treti XV vv., imevshikh khozhdenie v bolgarskom uluse* [Chemical composition of silver coins of the second half of 14th - first third of 15th centuries in circulation in the bolgar ulus]. *Arkheologiya evraziiskikh stepey* [Archaeology of the Eurasian steppes], 2020, no.5, pp.214-226.
4. Kalinin B.D. *Sposob rentgenofluorestsentnogo opredeleniya soderzhaniya primesey metallov v tonkikh metallicheskiykh fol'gakh* [Method for X-ray fluorescent determination of content of metal impurities in thin metal foils]. Patent RF no.2781625, 2022.
5. Kur'yan N.N., Anufrik S.S., Znosko K.F., Zhukova I.I. *Spektral'nyi analiz elementnogo sostava keramicheskoi plitki proizvodstva OAO «Keramin»* [Spectral analysis of the elemental composition of the ceramic tiles produced by JSC «Keramin»]. *Vestnik Grodnenskogo gosudarstvennogo universiteta imeni Yanki Kupaly. Seriya 2. Matematika. Fizika. Informatika, vychislitel'naya tekhnika i upravlenie* [Bulletin of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 2. Mathematics. Physics. Computer Science, Computer Engineering, and Control], 2017, vol.7, no.1, pp.69-78.
6. Talanova V.N., Lependina O.L., Kitaeva D.Kh., Kabaeva N.M., Takazova R.U., Buyanovskaya A.G. *Ekspress-metod rentgenofluorestsentnogo analiza interkaliatsionnykh soedinenii na soderzhanie kobal'ta i molibdena* [Rapid X-ray fluorescence analysis of intercalation compounds for molybdenum and cobalt content]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Material diagnostics], 2021, vol.87, no.8, pp.12-18.
7. Luk'yanova O.P., Kazeev K.Sh., Sherstnev A.K., Kolesnikov S.I. *Soderzhanie tiazhelykh metallov v pochvakh kladbishch* [The content of heavy metals in the soils of cemeteries]. *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation], 2023, vol.102, no.1, pp.22-28.
8. Simakina Y.I., Kuz'mina T.G., Senin V.G. [Study of sorption properties of acrylamide-based polymer

- параметров и распределения металлов в верховом болоте Архангельской области // Успехи современного естествознания. – 2020. – №5. – С.115-120.
11. Печкин А.С., Шинкарук Е.В., Печкина Ю.А., Красненко А.С., Колесников Р.А. Содержание тяжелых металлов и металлоидов в пирогенных северотаежных почвах Надым-Пур-Тазовского междуречья // Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа. – 2021. – №2. – С.112-123.
 12. Плахов Г.А., Безуглова О.С., Тагивердиев С.С., Горбов С.Н. Взаимосвязь свинца, цинка и меди с органическим веществом и карбонатами в городских почвах (на примере Ростова-на-Дону) // Агроэкоинфо. – 2023. – №4. – С.1-12.
 13. Каликина И.Ю., Турышев А.Ю., Белоногова В.Д., Курицын А.В., Пучнина С.В., Бuzмакова Н.А. Применение рентгенофлуоресцентного и радиационного методов для анализа лекарственного растительного сырья на примере *Achilleae Millefolii Herba* // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2023. – Т.12, №4. – С.104-111.
 14. Visentin E., Niero G., De Marchi M. Assessment of energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) for quantification of iodine in non-lyophilized milk // Food Chemistry. – 2023. – V.429. – P.136892.
 15. Wu M. Feasibility Study of Portable X-ray Fluorescence (pXRF) for the Determination of Iodine in Pharmaceutical Products // Spectroscopy. – 2019. – V.34, №4. – Pp.40-44.
 16. Hao W., Lu B., Lu S., Zhang T. Determination of bromine, chlorine, fluorine, phosphorus and sulfur in soil and stream sediment by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet // Yejin Fenxi. – 2021. – V.41, №4. – Pp.27-33.
 17. Gao G.H.Y., Helm P., Baker S., Rochman Ch.M. Bromine content differentiates between construction and packaging foams as sources of plastic and microplastic pollution // ACS EST Water. – 2023. – V.3, №3. – Pp.876-884.
 18. Tokoro M., Zhiyuan Sh., Yamaji I., Takaku Yu., Sakaguchi A., Hokura A. Quantitative analysis of iodine and bromine in soil using an energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer with three-dimensional polarized optics // Analytical Sciences. – 2024. – V.40, №6. – Pp.1157-1166.
 9. Marukhlenko A.V., Maksimova T.V., Pleteneva T.V., Morozova M.A. *Razrabotka i validatsiya metodiki kolichestvennogo opredeleniya tsinka v ego khelatnykh kompleksakh s ispol'zovaniem energodispersionnoy rentgenofluorescentnoi spektroskopii* [Development and validation of method for the quantitative determination of zinc in its chelate complexes using energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv* [Development and registration of medicines], 2021, vol.10, no.4. pp.154-161.
 10. Yakovlev E.Yu., Druzhinina A.S., Druzhinin S.V., Bedrina D.D., Orlov A.S., Spirov R.K., Mishchenko E.V., Zhukovskaya E.V. *Otsenka fiziko-khimicheskikh parametrov i raspredeleniya metallov v verkhovom bolote Arkhangel'skoi oblasti* [Assessment of physicochemical parameters and metal distribution in bog of the Arkhangel'sk region]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Advances in modern natural science], 2020, no.5. pp.115-120.
 11. Pechkin A.S., Shinkaruk E.V., Pechkina Iu.A., Krasnenko A.S., Kolesnikov R.A. *Soderzhanie tiazhelykh metallov i metalloidov v pirogennykh severotaezhnykh pochvakh Nadym-Pur-Tazovskogo mezhdurech'ya* [The content of heavy metals and metalloids in pyrogenic northern taiga soils of the Nadym-Pur-Taz interfluvial]. *Nauchnyi vestnik Yamalo-Nenetskogo avtonomnogo okruga* [Scientific Bulletin of the Yamalo-Nenets Autonomous Okrug], 2021, no.2, pp.112-123.
 12. Plakhov G.A., Bezuglova O.S., Tagiverdiev S.S., Gorbov S.N. *Vzaimosvyaz' svintsa, tsinka i medi s organicheskimi veshchestvami i karbonatami v gorodskikh pochvakh (na primere Rostova-na-Donu)* [Interrelation of lead, zinc, and copper with organic matter and carbonates in urban soils (a case study of Rostov-on-Don)]. *Agroekoinfo*, 2023, no.4, pp.1-12.
 13. Kalikina I.Yu., Turyshev A.Yu., Belonogova V.D., Kuritsyn A.V., Puchnina S.V., Buzmakova N.A. *Primenenie rentgenofluorescentnogo i radiatsionnogo metodov dlya analiza lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ya na primere Achilleae Millefolii Herba* [Application of X-ray fluorescence and radiation methods for the analysis of medicinal plant raw materials on the example of *Achilleae Millefolii Herba*]. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv* [Development and registration of medicines], 2023, vol.12, no.4, pp.104-111.
 14. Visentin E., Niero G., De Marchi M. [Assessment of energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) for quantification of iodine in non-lyophilized milk]. *Food Chemistry*, 2023, vol.429, p.136892.
 15. Wu M. [Feasibility Study of Portable X-ray Fluorescence (pXRF) for the Determination of Iodine in Pharmaceutical Products]. *Spectroscopy*, 2019, vol.34, no.4, pp.40-44.
 16. Hao W., Lu B., Lu S., Zhang T. [Determination of bromine, chlorine, fluorine, phosphorus and sulfur in soil and stream sediment by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet]. *Yejin Fenxi*, 2021, vol.41, no.4, pp.27-33.
 17. Gao G.H.Y., Helm P., Baker S., Rochman Ch.M. [Bromine content differentiates between construction and packaging foams as sources of plastic and microplastic pollution]. *ACS EST Water*, 2023, vol.3, no.3, pp.876-884.
 18. Tokoro M., Zhiyuan Sh., Yamaji I., Takaku Yu. et al. [Quantitative analysis of iodine and bromine in soil using an energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer with three-dimensional polarized optics]. *Analytical Sciences*, 2024, vol.40, no.6, pp.1157-1166.