

УДК 543.422.8

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МОЛОКА И ОСНОВАННЫХ НА НЕМ ПРОДУКТОВ

Г.В. Пашкова

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А,
galinap@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 18 января 2010 г.

Представлен обзор литературных источников, в которых описаны особенности применения рентгенофлуоресцентного анализа (**РФА**) при определении содержаний элементов в молоке и молочных продуктах. Внимание уделено информации по аппаратуре для РФА, способам подготовки проб, получению градуировочных характеристик. Приведены примеры использования РФА для изучения коровьего молока, женского молока и молозива, продуктов молочной промышленности.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, молоко, молочные продукты.

Пашкова Галина Валерьевна – инженер, аспирант лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов - рентгенофлуоресцентный анализ биологических объектов.

Автор 20 публикаций.

Введение

Молоко и молочные продукты являются неотъемлемой частью рациона питания человека, начиная с его рождения. Оценка элементного состава молока и молочных продуктов неслучайно привлекает внимание исследователей, поскольку макро- и микроэлементы наряду с белками, жирами и углеводами в значительной степени определяют их пищевую ценность [1]. Помимо оценки пищевой ценности, данные о содержаниях элементов в молоке используются для изучения факторов, влияющих на состав молока: вида млекопитающего [2], периода лактации [3, 4], породы [5] и состояния здоровья животного [6], времени года [7]. Относительно новым направлением является использование состава молока в биогеохимических исследованиях, которые позволяют проследить миграцию элементов по трофической цепочке «почва – растения – животные – молоко». Такие исследования помогают оценить влияние антропогенного воздействия на состояние окружающей среды [8, 9, 10, 11], а также выявить зависимость состава молока от географической среды обитания (состава воды, почвы) [9, 12], условий содержания и кормления животного [5, 9].

Анализ доступных статей и рефератов за 1998-2008 гг. (более 100 работ) показал, что для определения элементов в молоке и молочных продуктах наиболее часто используются сле-

дующие методы: атомно-абсорбционный анализ (**ААА**) с пламенной или электротермической атомизацией элементов, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (**МС-ИСП**) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (**АЭС-ИСП**). Менее распространены нейтронно-активационный анализ (**НАА**), рентгеноспектральный анализ с протонным возбуждением (**РСА П**) и рентгенофлуоресцентный анализ (**РФА**). Доля выше упомянутых методов показана на рис. 1. Среди других методов также можно отметить следующие: ААА с гидридным атомизатором и приставкой «холодного пара», атомно-флуоресцентный анализ (**АФА**), газо-жидкостную хроматографию в сочетании с МС-ИСП и АЭС-ИСП, потенциометрию.

Молоко является очень чувствительной системой к загрязнению в процессе пробоподготовки и анализа [1, 13]. Проблемы, возникающие при использовании какого-либо метода для определения элементов в молоке, обусловлены, в частности, сложным биоорганическим составом матрицы, очень низкими содержаниями многих микроэлементов в сочетании с высокими содержаниями щелочных и щелочноземельных металлов, хлора и фосфора [13].

Большинство перечисленных выше методов ориентировано на анализ растворов после разложения органической матрицы молока. В руководстве [1] отмечено, что этап разложения молока занимает около 61 % от времени, затра-

ченного на анализ, и его вклад в суммарную погрешность анализа составляет примерно 30 %. В ряде случаев погрешность анализа, связанная с разложением, обусловлена присутствием молочного жира в молоке, который не всегда удается полностью перевести в раствор [14].

Среди неdestructивных методов следует отметить РФА, который позволяет анализировать высушенные образцы молока без какой-либо химической обработки. Другими его достоинствами является многоэлементность, относительно короткое время пробоподготовки и измерения образца, эффективное определение летучих элементов, в частности, хлора [15-19]. В ряде работ отмечено, что недостатками неdestructивного варианта РФА являются высокие пределы обнаружения, что затрудняет определение высокотоксичных элементов, таких как Cd, Hg, Pb и As [20, 21].

Публикации, посвященные РФА молока, и решаемые в них задачи весьма немногочисленны, хотя во многих работах [10, 11, 15-23] отмечаются большие возможности этого метода при определении элементов в молоке и молочных продуктах. Целью данного обзора являлось рассмотреть состояние и особенности РФА молока и продуктов молочной промышленности.

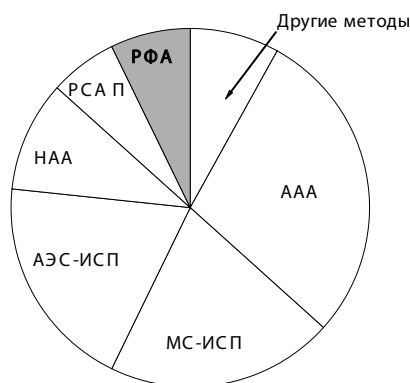


Рис. 1. Методы анализа, используемые для определения элементов в молоке и молочных продуктах

Задачи, решаемые с помощью рентгенофлуоресцентного анализа

Обзор литературных данных показал, что большинство публикаций, посвященных РФА молока, ориентировано на молочную промышленность [15-22]. Так, например, в последнее десятилетие в исследовательском центре Нестле (Nestle) активно проводится внедрение приборов РФА с волновой (РФА ВД) и энергетической дисперсией (РФА ЭД) для многоэлементного анализа основанных на молоке продуктов [15, 16], детских молочных каш и смесей [17], обогащенного минералами сухого молока

[18, 19]. Целью анализов является коррекция (стандартизация) состава исходного сырья, контроль добавок минералов в процессе производства и проверка соответствия конечных продуктов требуемым нормативам [15-19]. Авторы работы [20] утверждают, что РФА ЭД надежен при определении Al, K, Ca, Fe, Ti, Co, Ni, Sr, Cu, Zn, Mn, Cr и Ba в обезжиренном сухом молоке, производство которого необходимо для регионов, где свежее молоко малодоступно. Метод РФА применили для получения информации о распределении элементов Ca, K, P, Fe и Zn в исходном молоке и продуктах ультрафильтрации при производстве йогурта [22]. В работе [23] составы молочных продуктов, определенные на спектрометре РФА ВД, сопоставлены с литературными данными, и сделан вывод, что РФА может быть применен для оценки пищевой ценности разных молочных продуктов и мониторинга качества молока.

Привлечение результатов рентгенофлуоресцентного определения макро- и микроэлементов в молоке является перспективным направлением для экологической биогеохимии [10, 11]. В работах [10, 11] предложена методика анализа сухого коровьего молока и проиллюстрирована возможность использования результатов РФА при мониторинге окружающей среды. Интересны исследования, проведенные в работе [12] при изучении состава женского молока: отмечено, что женское молоко с южного полушария отличается повышенным содержанием Mo и пониженным содержанием Cl, что было объяснено особенностями состава воды и почвы этого региона. В докладе [4] приводятся результаты определения Se в женском молоке, собранном в разные дни лактации, и других биологических матрицах (тканях мышей, моче, семенной жидкости) на рентгенофлуоресцентном спектрометре с полным внешним отражением (РФА ПВО). Показано, что концентрация Se в грудном молоке в первую неделю лактации составляет 22 мкг/л, а к концу лактации уменьшается до 5 мкг/л [4].

В более ранних работах приведены результаты определения элементов в стандартном образце (СО) обезжиренного молока [24-27]. Работы Nielson K. и др. [26, 27] посвящены анализу ежедневно употребляемых пищевых продуктов [26] и популярных продуктов «fast-food» [27]. Khan A. и др. [21], используя методы РФА ЭД и PCA П, сопоставили содержания макро- и микроэлементов в кашах, овощах, рыбе, яйцах, женском и коровьем молоке, а также в детских молочных смесях. В работах [28-33], которые посвящены определению отдельных или нескольких элементов в молоке, изложение материала носит фрагментарный характер.

В некоторых работах при подготовке к РФА, используется разложение матрицы молока [34-36]. Так, например, авторы [34, 35] на аппаратуре для РФА ПВО в сочетании с возбуждением синхротронным излучением (СИ) изучали состав женского молозива, а в работе [36] оценили влияние потребления этанола на состав молока кроликов в течение периода лактации и роста их детенышей. Было установлено, что поступление этанола через материнское молоко в организм крольчат приводит к замедлению их роста, увеличению концентрации Cd, уменьшению содержания Ca, P и Cl в мозге [36]. Вместе с тем, содержания Ca, P, S, K, Cl, Zn, Cu, Sr, Cr, Mn, Se и Ni в молоке крольчихи, потребляющей

этанол, возрастали. Авторы [36] объясняют этот факт поступлением этих элементов в молоко из молочной железы.

В табл. 1 в хронологическом порядке систематизирована информация по определению элементов в молоке и молочных продуктах с использованием различных вариантов РФА.

Аппаратура

Как видно из табл. 1, для анализа молока используются энергодисперсионные спектрометры, в которых источниками возбуждения являются радиоактивные изотопы [12, 21, 29, 33, 37], рентгеновские трубки [15, 19, 20, 30, 31, 37] или вторичные мишени [26, 27].

Таблица 1

Примеры РФА молока и молочных продуктов.

Объект анализа	Вариант РФА / источник возбуждения	Аналиты	Пробоподготовка	Градуировочные образцы (ГО)	Ссылка (год)
Сухое молоко, зола молока	РФА ВД / рентген. трубка	Sr	Насыпка в кювету	Синтетический образец - раствор SrCO_3 в разб. HNO_3	[28] (1966)
Коровье молоко	РФА ЭД / ^{109}Cd	I	Лиофильная сушка, прессование излучателя ($m = 3\text{ г}$, $d = 3\text{ см}$, $p = 5\text{ т}$)	В аликвоты молока добавляли KI, затем высушивали	[29] (1975)
Сухое молоко	РФА ЭД / рентген. трубка	Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr	Насыпка порошка ($m = 4\text{ г}$) в кювету	Синтетические ГО на основе пшеничной муки и силикагеля.	[30] (1983)
СО обезжиренного молока SRM 1549	РФА / СИ	K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Hg, Pb	Прессование диска ($m = 0.5\text{ г}$, $d = 2.54\text{ см}$, $p = 700\text{ кг/см}^2$)	Синтетические ГО на основе тефлона	[24, 25] (1986, 1987)
Сметана, СО обезжиренного молока SRM 1549	РФА ЭД / вторичные мишени Gd, Ag, Ge	Mn, Fe, Cu, Zn	Лиофильная сушка, прессование излучателя ($m = 0.5\text{ г}$, $d = 3.2\text{ см}$, $p = 2300\text{ кг/см}^2$)	Прибор отградуирован по синтетическим ГО – фольгам чистых элементов от Si до Sr	[26] (1988)
Коровье и женское молоко, детская молочная смесь	РФА ЭД / ^{109}Cd	K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb	Лиофильная сушка молока; прессование излучателя ($m = 100\text{ мг}$, $d = 1\text{ см}$).	СО обезжиренного молока A-11 (IAEA)	[21] (1989)
Сухое молоко	РФА ЭД / рентген. трубка	K, Ca	Прессование излучателя ($m = 1\text{ г}$, $d = 2.5\text{ см}$, $p = 3000\text{ кг/см}^2$)	Синтетические ГО на основе крахмала.	[31] (1990)

Молочный коктейль	РФА ЭД / вторичные мишени Gd, Ag, Zr	P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Sr	Лиофильная сушка, прессование излучателя ($m = 0.5$ г, $d = 3.2$ см, $p = 2300$ кг/см ²)	Прибор отградуирован по синтетическим ГО – фольгам чистых элементов от Si до Sr	[27] (1991)
Женское молоко	РФА ЭД / ¹⁰⁹ Cd, ⁵⁵ Fe	Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Co, Mo	Лиофильная сушка; прессование излучателя ($m = 0.8-1$ г, $d = 2.5$ см).	Информация отсутствует	[12] (1998)
Женское молозиво (4 дня от начала лактации)	РФА ПВО / СИ	Fe, Cu, Zn	Разложение смесью HNO ₃ и H ₂ O ₂ , добавление раствора Ga, высушивание 5 мкл раствора на подложке.	Прибор отградуирован по синтетическим растворам Al, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga и Se	[34, 35] (2002, 2003)
Соевое молоко, плавленный и деревенский сыры	РФА ВД / рентген. трубка	P	Измельчение высушенных образцов до размера частиц менее 0.4 мм, затем сушка при 200 °С в течение 2 часов.	СО золы – BCR 176, SRM 2690, AS CRM-010.	[32] (2003)
Сухие продукты, основанные на молоке	РФА ЭД / рентген. трубка	P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn	Прессование излучателя ($m = 4$ г, $d = 3.2$ см, $p = 2$ т)	Продукты, проанализированные АЭС-ИСП и потенциометрией	[15] (2003)
Сухие продукты, основанные на молоке	РФА ВД / рентген. трубка	Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn	Прессование излучателя ($m = 4$ г, $d = 3.2$ см, $p = 2$ т).	Продукты, проанализированные АЭС-ИСП и потенциометрией	[16] (2004)
Женское молоко	РФА ЭД / ²⁴¹ Am, ⁵⁵ Fe	P, Cl, Ca, K, Ti	10 мл молока были налиты полиэтиленовые кюветы длиной 25 мм и диаметром 15 мм	Прибор отградуирован по порошкам чистых элементов	[33] (2005)
Сухое обезжиренное молоко	РФА ЭД / рентген. трубка	Al, K, Ca, Fe, Ti, Co, Ni, Sr, Cu, Zn, Mn, Cr, Ba	Прессование излучателя ($m = 4$ г, $p = 20$ т)	Продукты, проанализированные МС- ИСП	[20] (2006)
Коровье деревенское молоко	РФА ВД / рентген. трубка	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr	Выпаривание на водяной бане, прессование излучателя ($m = 4$ г, $d = 4$ см, $p = 4$ т)	СО растений [10]; детские молочные смеси и СО растений [11]	[10, 11] (2006, 2008)

Сухое молоко, обогащенное минералами	РФА ВД / рентген. трубка	Na, Mg, P, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn	Прессование излучателя ($m = 10$ г, $d = 4$ см, $p = 2-4$ т)	Продукты, проанализированные АЭС-ИСП и потенциометрией	[18] (2008)
Сухое молоко, обогащенное минералами	РФА ЭД / рентген. трубка	Na, Mg, P, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn	Прессование излучателя ($m = 10$ г, $d = 4$ см, $p = 2-4$ т)	Продукты, проанализированные АЭС-ИСП и потенциометрией	[19] (2008)
Молоко кроликов	РФА ПВО / СИ	Ca, P, S, K, Cl, Zn, Cu, Sr, Cr, Mn, Se, Ni	Разложение смесью HNO_3 и H_2O_2 , добавление раствора Ga, высушивание 5 мкл раствора на подложке	Прибор отградуирован по синтетическим растворам Al, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga и Se	[36] (2008)
Молоко (1,5% жирности), продукты ультрафильтрации, йогурт	РФА ВД / рентген. трубка	Ca, K, P, Fe, Zn	Для определения P – прессование излучателя. Для определения Ca, K, Fe, Zn – разбавление молока и йогурта водой	Информация отсутствует	[22] (2009)
Коммерческие молочные продукты	РФА ВД / рентген. трубка	Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Br	Лиофильная сушка; прессование излучателя ($m = 4$ г, $d = 4$ см, $p = 2-8$ т)	СО растений и СО сухого молока IAEA-153.	[23] (2009)
Женское молоко	РФА ПВО / рентген. трубка	Se	Добавление внутреннего стандарта Ga в исходное молоко, нанесение на кварцевую подложку	Информация отсутствует	[4] (2009)

Примечание: РФА ЭД – РФА с энергетической дисперсией; РФА ВД – РФА с дисперсией по длинам волн; СИ – синхротронное возбуждение; ПВО – полное внешнее отражение, СО – стандартный образец; m – масса излучателя, d – диаметр излучателя, p – давление прессования.

В табл. 2 в качестве примера сравниваются условия измерения сухих продуктов, основанных на молоке, с использованием энергодисперсионных спектрометров Xerox Spectro [15] и PANalytical Minipal 4 [19], в которых источниками возбуждения являются рентгеновские трубки. Использование в лаборатории Нестле спектрометра PANalytical Minipal 4 вместо Xerox Spectro позволило включить в число определяемых элементов Na, Mg и Cu [19]. Предел определения Cu, при относительном стандартном отклонении равным 20 %, составил 3 мг/кг [19]. Точность результатов анализа зависела от содержания определяемого элемента: например, для Na при содержании от 1310 до 4655 мг/кг точность результатов изменялась от 10 до 36

%, для Zn при содержании от 32.1 до 146 мг/кг – от 3 до 15 % [19]. В работах [26, 27] измерения проводили на энергодисперсионном спектрометре Kevex Model 700, в котором возбуждение измеряемого спектра производили с помощью вторичных мишеней из Gd, Ag, Ge или Zr, применение которых позволяет повысить контрастность спектров. Пределы обнаружения на этом спектрометре имели следующие величины (мг/кг): для P – 100, S – 50, Cl – 300, K – 50, Ca – 20, Mn – 3, Fe – 2, Zn – 0.5, Br – 0.5, Rb – 0.5, Sr – 0.9 [27]. В работе [12] при использовании энергодисперсионного спектрометра с радиоактивными изотопами в качестве источника возбуждения отмечена сложность определения Ni, Co, Cr и Mo из-за спектральных наложений линий источ-

Таблица 2

Условия измерения интенсивностей аналитических линий элементов в порошках молока на спектрометрах Xerox Spectro [15] и Minipal 4 [19].

Параметр	Xerox Spectro (Kleve-Germany)		Minipal 4 (PANalytical)	
Элементы	P, S, Cl, K, Ca	Fe, Zn	Na, Mg, P, Cl, Rh	K, Ca, Fe, Zn, Cu
Атмосфера	вакуум	вакуум	гелий	гелий
Рентгеновская трубка	Pd	Pd	Rh	Rh
Напряжение и сила тока на трубке	25 кВ, 1 мА	45 кВ, 0.55 мА	8 кВ, 600 мкА	20 кВ, 450 мкА
Время измерения, с	300	300	180	180
Фильтр	-	-	-	Al 200 мкм

ника, которые не удалось устранить с помощью математической обработки спектров.

В работе [37] использовали портативные рентгеновские анализаторы Niton Xli 728e и Innov-X для оценки содержаний As, Hg, Pb и Se в йогурте, а также фруктовым соке и шоколаде. Пределы обнаружения элементов на анализаторе Innov-X с рентгеновской трубкой были в 5-10 раз ниже, чем на анализаторе Niton Xli 728e, в котором источниками возбуждения являются радиоактивные изотопы. Метрологические исследования методики определения As, Hg, Pb и Se в йогурте проводили на образцах, в которые были добавлены указанные элементы в диапазоне 10-1000 мг/кг. Авторы не объясняют причины выбора такого диапазона, хотя предельно допустимая концентрация в молочных продуктах (мг/кг): As – 0.05, Hg – 0.005, Pb – 0.05, Se – 0.5.

Применение спектрометров с волновой дисперсией для определения элементов в молоке и молочных продуктах встречается реже [10, 11, 16, 18, 22, 23, 28, 32]. В лаборатории Нестле при анализе молочных продуктов использовали спектрометры ARL Optim'X (мощность рентгеновской трубки 50 Вт) и ARL Advant'X (3,6 кВт), особенности которых можно найти в работах [16] и [18], соответственно. Использование мощного спектрометра ARL Advant'X позволило значительно уменьшить время измерения, улучшить пределы обнаружения и точность результатов анализа, а также включить в определяемые элементы Cu [18]. В табл. 3 сравниваются пределы обнаружения элементов (10σ – критерий) в молоке на спектрометрах с энергетической и волновой дисперсией [16]. Как видно,

чувствительность РФА ЭД хуже, чем чувствительность РФА ВД. Высокие значения пределов обнаружения для K и Ca при РФА ЭД, вероятно, обусловлены повышенным фоном из-за рассеяния первичного излучения L-серии Pd рентгеновской трубки. С увеличением атомного номера элемента значения пределов обнаружения близки для обоих спектрометров, что связано с использованием поляризованного первичного излучения в спектрометре с энергетической дисперсией, которое позволяет значительно уменьшить фон в коротковолновой области [16].

В работах [10, 11, 23] анализы сухого молока проводили на спектрометре с волновой дисперсией S4 Pioneer (Bruker AXS), оснащенном рентгеновской трубкой (Rh – анод, Ве-окно 75 мкм) мощностью 4 кВт. Время измерения сигнала одного элемента варьировало от 10 до 60 с [10, 11, 23]. При этом коэффициенты вариации, характеризующие повторяемость результатов измерения, составили: для Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu и Zn – около 1 %, Rb и Sr – 3 %, Ni – 6 %, Si – 7 %, Al – 17 %, Mn – 40 % [11]. Пределы обнаружения в сухих молочных продуктах равны (мг/кг): для Na – 40, Mg – 12, P – 5, S – 3, Cl – 12, K – 3, Ca – 8, Mn – 0.6, Fe – 1.1, Ni – 0.3, Cu – 0.7, Zn – 1.0, Br – 0.6, Rb – 1.0, Sr – 0.6 [23].

Использование в качестве источника возбуждения СИ позволяет значительно снизить пределы обнаружения. Giaque R. и др. [24, 25] при РФА СИ биологических материалов приводят пределы обнаружения для K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb и Sr на уровне 0.02 мг/кг [24, 25].

Перспективным способом анализа малых количеств вещества является вариант РФА, использующий спектрометры с геометрией ПВО

Таблица 3

Пределы обнаружения элементов в сухом молоке, мг/кг [16]

Вариант РФА	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
РФА ЭД	222	105	300	1135	656	28	9
РФА ВД	130	44	241	122	95	15	8

[38]. Фирма Bruker предлагает использовать настольный спектрометр РФА PBO S2 PICOFOX для определения микроэлементов в биологических жидкостях, в том числе и женском молоке [4]. Этот спектрометр оснащен рентгеновской трубкой с молибденовым анодом (напряжение на трубке 50 кВ, сила тока – 0.75 мА) с воздушным охлаждением, многослойным монохроматором и полупроводниковым детектором [4]. Пределы обнаружения микроэлементов с атомным номером $Z > 26$ в биологических жидкостях на этом приборе составляют 1-10 мкг/л, для элементов с $Z < 26$ – 10-100 мкг/л [4]. Сочетание источника СИ с вариантом РФА PBO позволяет определять содержания Fe, Cu и Zn на уровне 10 нг/мл [34].

Подготовка проб к рентгенофлуоресцентному анализу

Как видно из табл. 1, анализ жидких проб молока и молочных продуктов без предварительного высушивания встречается в публикациях [22, 33, 37]. В работе [33] отмечено, что основными проблемами при анализе жидкого молока являются образование пузырьков при измерении аналитического сигнала и увеличение фона за счет рассеянного излучением первичного излучения, что приводит к высоким пределам обнаружения. Ekinçi N. и др. [33] рекомендуют измерять интенсивности спектральных линий элементов в жидкой пробе женского молока сразу же, как только образец помещается в кювету, чтобы избежать осаждения составляющих молока. Время измерения, при котором не наблюдается образование пузырьков и выпадения осадка, составляет 3600 с [33]. Rinaldoni A. и др. [22] для определения Ca, K, Fe и Zn перед анализом молоко, продукты ультрафильтрации и йогурт разбавляли бидистиллированной водой, а для определения P высушенные образцы прессовали в таблетки.

Более широкое распространение получил РФА сухих образцов молока и молочных продуктов. В работах [12, 21, 23, 26, 27, 29] для перевода жидких проб молока в порошкообразное состояние использовали лиофильную сушку (лиофилизацию). Лиофилизация представляет собой метод обезвоживания биологического материала посредством его предварительного замораживания с последующим высушиванием в вакууме, что обеспечивает сохранность основных свойств биопрепаратов (плазмы крови, пищевых продуктов, мокроты и др.) при длительном хранении [39]. Авторы работы [21] перед лиофилизацией отобранные жидкие пробы молока поместили на 4-5 дней в эксикатор для разложения белков и жиров в бактериальных реакциях. В работах [10, 11] для получения сухих остатков пробы молока просушивали при

температуре 60 ± 3 °C до постоянной массы с последующим тщательным истиранием полученного порошка в агатовой ступке.

Обычно при РФА порошковых проб для подготовки излучателей используют прессование [10-12, 15-21, 23-27, 29, 31], и только в отдельных работах [28, 30, 32] встречается насыпка порошкового материала в кювету. В работе [31] рекомендуется перед прессованием сухое молоко просушивать до постоянного веса при 85 °C в течение 24 час для удаления влажности. После прессования каждого излучателя и измерения от него интенсивности флуоресценции пресс-форму и держатель образцов следует промывать мыльной водой, затем споласкивать чистой водой и этанолом для удаления частиц порошка, остатков жиров и сахаров [18, 19]. Величина давления прессования варьирует от 2 т [15, 16] до 20 т [20], диаметр таблетки – от 1 см [21] до 4 см [10, 11, 18, 19]. Масса навески изменяется от 100 мг [21] до 10 г [18, 19], но чаще используются излучатели массой 4 г [10, 11, 15-17, 20, 23]. Толщины насыщенных излучающих слоев для порошков молока с разным содержанием жира можно найти в работе [40].

Perring L. и др. [15] изучали влияние давления прессования (в диапазоне от 1.5 т до 5 т) и массы излучателя (от 3 г до 5 г) диаметром $d = 3.2$ см на результаты РФА. Установили, что указанные параметры при изготовлении таблетки должны быть постоянными, так как при РФА ненасыщенных излучателей с ростом давления увеличивается их плотность, что приводит к увеличению массы материала, участвующей в образовании флуоресценции. Отмечено, что при давлении прессования, превышающем 3 т, наблюдается миграция жира к поверхности излучателя [15, 16]. Поэтому для анализа использовали излучатели массой 4 г, спрессованные под давлением 2 т [15]. В более поздних работах Perring L. и др. [18, 19] при прессовании излучателя ($d = 4$ см) увеличили массу сухого молока до 10 г, а давление изменяли от 2 до 4 тонн в зависимости от состава пробы. Зависимость прессуемости молочных продуктов от их органического состава отмечена в работе [23]: для прессования излучателей ($d = 4$ см) из порошков молока с содержанием жира более 10 % рекомендуется использовать давление 2 т, из обезжиренных образцов – 8 т. Uson S. и др. [20] обезжиренное сухое молоко массой 4 г прессовали под давлением 20 т.

В работе [15] также было изучено влияние на результаты анализа температуры порошка до прессования (20 и 40 °C) и температуры таблетки до анализа (-20, -4, 20, 30 и 40 °C). Констатируется отсутствие значимых различий между результатами, полученными при 20 °C и других температурах [15].

В работе [19] отмечено, что вращение излучателя во время измерений интенсивностей уменьшает погрешности, связанные с пробоподготовкой и гетерогенностью образцов. Количественная оценка погрешностей прессования излучателей из порошков молока приводится в работе [11]. Относительное стандартное отклонение S_r , характеризующее погрешность подготовки прессованных излучателей, составили: для Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Cu, Zn и Rb – менее 2 %, Al, Si и Mn – 23–34 %, Fe, Ni и Sr – 4–8 % [11]. Высокие значения S_r для микроэлементов, вероятно, обусловлены неравномерностью распределения элементов в исходном порошке.

При РФА ПВО, как правило, используют тонкие образцы, что позволяет существенно уменьшить взаимное влияние элементов [38]. В работе [4] пробоподготовка женского молока сводилась к добавлению раствора Ga в качестве внутреннего стандарта и высушиванию на кварцевой подложке. В работах [34, 35] пробы молозива были обработаны смесью HNO_3 и H_2O_2 при 60 °С в течение 5 дней. После этого растворы высушивали, сухой остаток разбавляли 0.1 М HNO_3 и добавляли раствор Ga. Аликвоту 5 мкл раствора помещали на подложку и высушивали в течение 3 часов в вакууме. В работе [36] при анализе молока кроликов температура обработки смесью HNO_3 и H_2O_2 была увеличена до 110 °С, а время обработки сокращено до 24 часов.

Градуировочные образцы при рентгенофлуоресцентном анализе молока

Ключевым моментом успешного внедрения неdestructивного РФА для анализа молока и молочных продуктов является выбор градуировочных образцов (ГО), состав которых адекватен химическому составу анализируемого объекта [15–19]. Большинство аттестованных международных СО молока (IAEA A-11, IAEA-153, NIST SRM 1549, BCR-063R, BCR-150 и BCR-151) представляют собой порошки обезжиренного молока [41]. В [42] отмечено, что существующие СО пищевых продуктов в большинстве случаев не покрывают возможные вариации содержаний определяемых элементов. Чтобы решить проблему недостатка необходимого набора СО молока, для построения градуировочной характеристики при РФА молока и молочных продуктов в качестве ГО часто используются синтетические образцы на основе органических веществ [24, 25, 30, 31] или пробы контролируемого продукта, проанализированные другими методами [15–20]. При определении йода в молоке ГО готовили, добавляя известное количество KI в диапазоне 0.1 – 4 мг/кг к аликвотам жидкого

молока, которые затем высушивали [29]. При определении K и Ca авторы работы [31] использовали для градуировки синтетические образцы на основе крахмала, смешанного с порошками K_2CO_3 и CaCO_3 . При определении Fe, Cu, Zn, Br, Rb и Sr в биологических материалах (сухом молоке, картофеле, кукурузе и др.) синтетические ГО готовили на основе целлюлозы, силикагеля и пшеничной муки [30]. Более подходящей авторы считают матрицу на основе пшеничной муки, которая содержит около 60 % крахмала, а также белки и жиры в содержаниях, близких к составу биологических материалов [30]. Отмечено, что для приготовления ГО вода не является подходящим растворителем из-за образования «комков» муки, поэтому к муке добавляли растворы элементов известной концентрации в этаноле [30]. Giauque R. и др. [24, 25] при РФА СИ биологических материалов ГО готовили распылением растворов в специальной камере на фильтры из политетрафторэтилена. Первый ГО содержал Ca, Ti, Mn, Cu и Ge, второй ГО – V, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr и Pb [24, 25]. Многоэлементные ГО были приготовлены таким образом, чтобы можно было пренебречь поглощением в них рентгеновского излучения [24, 25]. В работах [15–19] градуировочную функцию строили с помощью образцов коммерческих продуктов, проанализированных АЭС-ИСП и потенциометрией (для определения Cl), а в работе [20] – с помощью образцов, проанализированных MC-ИСП.

Khan A. и др. [21] для определения градуировочной функции использовали СО биологических материалов: MA-A-2 (fish), SRM 1577 (bovine liver), SRM-1571 (orchard leaf), A-11 (milk powder). Авторы [21], исходя из того, что пищевые образцы и биологические СО имеют подобную матрицу, состоящую главным образом из элементов C, O, H и N, полагают, что при анализе пищевых продуктов возможно использование одного биологического СО для получения результатов анализа с точностью около 10 %. Учитывая, что содержания микроэлементов в пищевых продуктах могут изменяться в десятки раз, вывод, сделанный авторами, не может быть распространен на все диапазоны содержаний определяемых элементов. Кроме того, как отмечено в [43], пищевые образцы, растения и животные ткани могут иметь значительные различия в поглощающих характеристиках. В работах [10, 11, 23] градуировочный график строили по СО растительных материалов (СБМК-02, СБМП-02, СБМТ-02, ЛБ-1, ЭК-1, Тр-1, GSV-4), органическая матрица которых близка к матрице молока, и диапазон концентраций определяемых элементов в них покрывает возможные вариации содержаний большинства элементов в анализируемых образцах. В работе [23] к выборке СО растений

был добавлен СО сухого молока IAEA-153, а в работе [11] – образцы детских молочных смесей.

Способы рентгенофлуоресцентного анализа молока

В практике РФА молока и молочных продуктов способ прямого внешнего стандарта, встречается в ограниченном числе работ [20, 21, 31, 32], что обусловлено трудностью подбора адекватных ГО. Поэтому для снижения или учета влияния состава матрицы используются различные способы определения концентраций.

В работах [10, 11] влияние неадекватности матрицы СО растений, используемых для градуировки, и сухих остатков молока на результаты РФА было скорректировано введением теоретической поправки на содержание молочного жира $C_{ж}$. Интенсивность излучения линии элемента i , измеренную для пробы молока $I_i^{изм}$, предложено исправлять на содержание жира по выражению:

$$I_i = (a_{oi} + a_{1i} \cdot C_{ж}) \cdot I_i^{изм}.$$

Значения параметров a_{oi} и a_{1i} для каждого элемента были вычислены из зависимости от отношений расчетных интенсивностей для матриц растений и молока от $C_{ж}$, аппроксимированной линейной регрессией. При проведении расчетов органическую матрицу СО растений моделировали целлюлозой, а матрицу молока – лактозой и молочным жиром. Использование предложенной поправки [10, 11] осложняется необходимостью определения содержания жира в каждой пробе молока.

Giauque R. и др. [24, 25] использовали способ внешнего стандарта с поправками на поглощение. Предполагалось, что массовые коэффициенты поглощения μ_m аналитической линии биологическими образцами подобны таковым для углеводородной матрицей CH_2 [24, 25]. Установка, на которой проводили измерения, позволяла экспериментально определить значения μ_m .

Lieser K. и др. [30] для учета матричных эффектов при определении Fe, Cu, Zn, Br, Rb и Sr в биологических материалах использовали способ стандарта-фона. Интенсивность фона измеряли на длине волны характеристических линий первичного излучения, некогерентно рассеянного образцом [30]. Применение способа стандарта-фона позволило учесть различие между μ_m в синтетических ГО и анализируемой пробе.

В работе [23] при анализе молочных продуктов применили вариант способа стандарта-фона, основанный на степенной функции некогерентно рассеянного первичного излучения. В работе [23] установили, что интенсивность некогерентно рассеянного образцом первичного излучения $Rh K_{\alpha}$ -линии $I_{нк}$ увеличивается пропор-

ционально увеличению содержания молочного жира в образцах. В качестве градуировочной функции использовали уравнение:

$$C_i = a_{oi} + a_{1i} \cdot I_{нк}^n,$$

где a_{oi} и a_{1i} определяются в процедуре градуировки по СО растительных материалов. Параметр n подбирался таким образом, чтобы обеспечить минимальное значение остаточной дисперсии для градуировочной функции с помощью процедуры нелинейной оптимизации. Значения n для различных элементов изменялись в диапазоне от 0.5 до 1.8.

В работах [15-18] для учета матричных эффектов использовали заложенные в программное обеспечение спектрометров различные варианты эмпирических уравнений связи. В работе [15] уравнения связи включали отношение интенсивности флуоресценции к интенсивности некогерентно рассеянного излучения и эмпирические коэффициенты, учитывающие взаимное влияние элементов. В работах [16-18] использовали уравнения связи типа Лачанса-Трэяля [44].

Nielson K. и др. [26, 27, 43] предлагают вариант способа фундаментальных параметров для рентгенофлуоресцентного определения P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb и Sr в пищевых продуктах без использования ГО, адекватных по химическому составу анализируемым пробам. Градуирование спектрометра выполняется с помощью тонких моноэлементных образцов фольги, состоящих из элементов от Si до Sr [43]. От пробы измеряются интенсивности аналитических линий определяемых элементов I_i и интенсивности когерентно $I_{кг}$ и некогерентно $I_{нк}$ рассеянного образцом первичного излучения. В первом приближении по измеренным значениям I_i оценивают содержания C_i элементов с $Z > 13$. С учетом полученных значений C_i корректируются интенсивности $I_{кг}$ и $I_{нк}$ и с их помощью определяют содержания легких ($Z \leq 13$) элементов. Установленный на первом этапе химический состав уточняется с помощью итерационной процедуры, включающей теоретический расчет интенсивности флуоресценции и рассеянного излучения. Разработанная программа, как утверждают авторы, позволяет учитывать эффекты избирательного возбуждения и влияние размеров частиц порошковой пробы.

Champion K. и др. [28], используя теоретически рассчитанные значения $I_{кг}$ и $I_{нк}$, вычислили так называемый «фактор рассеяния» для химического состава разных матриц. Это позволило при определении Sr в сухом молоке и его золе в качестве ГО использовать водный раствор Sr. Для пробы и ГО измеряется отношение интенсивности флуоресцентного излучения к интенсивности рассеянного излучения, а различие в поглощающих характеристиках пробы и ГО корректируется с помощью «фактора рассеяния» [28].

При использовании РФА ПВО распространение получил способ внутреннего стандарта, который позволяет уменьшить влияние неоднородности распределения анализируемого материала на подложке [38]. В качестве внутреннего стандарта при анализе молока рекомендуется вводить раствор галлия [4, 34–36]. Предварительно чувствительность прибора градуируют с помощью многоэлементных синтетических стандартных растворов [34–36].

Правильность результатов неdestructивного РФА молока и молочных продуктов оценивают с помощью стандартных образцов [4, 11, 12, 23–27, 31] или с помощью контрольного метода [11, 15–23, 26, 27, 28–30, 32]. В качестве контрольного метода используются ААА [11, 21, 26, 27, 28], АЭС-ИСП [15–19, 22], МС-ИСП [20], фотометрия пламени [23], потенциометрия [15–19], спектрофотометрия [32]. При РФА ПВО СИ правильность анализа оценивали по результатам определения элементов в стандартных синтетических растворах [34, 35].

Заключение

Анализ литературных данных свидетельствует об интересе исследователей химического состава молока и молочных продуктов к РФА как к методу, альтернативному распространенным в настоящее время методам анализа (ААА, ИСП-МС, АЭС-ИСП), что обусловлено совершенствованием аппаратуры, приемов подготовки проб и способов учета матричных эффектов. РФА молока и молочных продуктов может быть ориентирован на решение задач в молочной промышленности, в области биогеохимии и медицины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of dairy food analysis / Ed. by L. Nollet, F. Toldra. CRC Press, 2009. 918 p.
2. Rodríguez E.M.R., Alaejos M.S., Romero C.D. Chemometric studies of several minerals in milks // *Agric. Food Chem.* 1999. V. 47, № 4. P. 1520–1524.
3. Akanle O.A., Balogun F.A., Owa J. A., Spyrou N.M. Variations in trace element concentrations in breast milk in stages of lactation // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001. V. 249, № 1. P. 71–75.
4. Gross A., Stosnach H. Lab Report XRF 434 S2 PICOFOX. Trace elements in biological matrices and their impact in clinical chemistry // Bruker AXS Microanalysis GmbH, Berlin. [Электронный ресурс]: http://www.bruker-axs.de/uploads/tx_link-selectorforpdfpool/LR_XRF_434_Biological_Matrices_low_res.pdf (дата обращения 17.01.2010).
5. Hermansen J.E., Badsberg J.H., Kristensen T., Gundersen V. Major and trace elements in organically or conventionally produced milk // *J. Dairy Res.* 2005. V. 72. P. 362–368.

6. El Zubeir Ibtisam E.M., El Owni O.A.O., Mohamed G.E. Correlation of minerals and enzymes in blood serum and milk of healthy and mastitic cows // *Res. J. Agric. & Biol. Sci.* 2005. V. 1, № 1. P. 45–49.
7. Sola-Larranaga C., Navarro-Blasco I. Chemometric analysis of minerals and trace elements in raw cow milk from the community of Navarra, Spain // *Food Chem.* 2009. V. 112. P. 189–196.
8. Serdaru M., Avram N., Medrea N., Vladescu L. Determination of trace elements content in biological materials – measure of industrial pollution // *Analytical Letters.* 2001. V. 34, № 9. P. 1437–1447.
9. Solis C., Isaac-Olive K., Mireles A., Vidal-Hernandez M. Determination of trace metals in cow's milk from waste water irrigated areas in Central Mexico by chemical treatment coupled to PIXE // *Microchem. J.* 2009. V. 91. P. 9–12.
10. Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н. Определение содержания макро- и микроэлементов в порошках сухого молока рентгенофлуоресцентным методом // *Аналитика и контроль.* 2006. Т. 10, № 3–4. С. 313–320.
11. Гуничева Т.Н. Определение содержания макро- и микроэлементов в порошках сухого остатка коровьего молока рентгенофлуоресцентным методом // *Методы и объекты химического анализа.* 2008. Т. 3, № 1. С. 88–96.
12. Sam A.K., Osman M.M., EL-Khanghi F.A. Determination of protein and trace elements in human milk using NAA and XRF techniques // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998. V. 231, № 1–2. P. 21–23.
13. Greenberg R.R. Elemental characterization of the National Bureau of Standards milk powder standard reference material by instrumental and radiochemical neutron activation analysis // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, № 12. P. 2511–2516.
14. Subramanian K.S. Determination of metals in biofluids and tissues: sample preparation methods for atomic spectroscopic techniques. Review // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51. P. 291–319.
15. Perring L., Andrey D. ED-XRF as a tool for rapid minerals control in milk-based products // *J. Agric. Food Chem.* 2003. V. 51, № 15. P. 4207–4212.
16. Perring L., Andrey D. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence measurement on organic matrices: application to milk – based products // *X-Ray Spectrom.* 2004. V. 33. P. 128–135.
17. Perring L., Andrey D., Basic-Dvorzak M., Blanc J. Rapid multimineral determination in infant cereal matrices using wavelength dispersive X-ray fluorescence // *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53. P. 4696–4700.
18. Perring L., Blanc J. Faster measurement of minerals in milk powders: comparison of a high powder wavelength dispersive XRF system with ICP-AES and potentiometry reference method // *Food. Anal. Methods.* 2008. V. 1. P. 205–213.
19. Perring L., Blanc J. Validation of quick measurement of mineral nutrients in milk powders: comparison of energy dispersive X-ray fluorescence with inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy and

- potentiometry reference methods // *Sens. & Instrum. Food Qual.* 2008. V. 2. P. 254–261.
20. Uson S., Immoos C., Jimenez-Flores R. Validation of ED-XRF as a reliable method for determining the mineral composition of skim milk powders // *J. Dairy. Sci. Suppl.* 2006. V. 89, Suppl. 1. P. 177–178.
21. Khan A.H., Tarafdar S.A., Ali M., Biswas S.K., Akhter S., Saha D.K., Islam A., Billah M., Hadi D.A., Maroof F.B.A. The status of trace and minor elements in some Bangladeshi foodstuffs // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1989. V. 134, № 2. P. 367–381.
22. Rinaldoni A.N., Camderros M.E., Perez Padilla A. Analytical determinations of minerals content by XRF, ICP and EEA in ultrafiltered milk and yoghurt // *Latin American Applied Research.* 2009. V. 39. P. 113–118.
23. Pashkova G.V. X-ray fluorescence determination of element contents in milk and dairy products // *Food Anal. Methods.* 2009. V. 2. P. 303–310.
24. Giauque R.D., Jaklevic J.M., Thompson A.C. Trace element determination using synchrotron radiation // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, № 4. P. 940–944.
25. Giauque R.D., Jaklevic J.M., Thompson A.C. Biological trace-element measurements using synchrotron radiation // *Bio. Trace Element Res.* 1987. V. 12. P. 185–198.
26. Nielson K.K., Mahoney A.W., Rogers V.C. X-ray fluorescence and atomic absorption spectrophotometry measurements of manganese, iron, copper, and zinc in selected foods // *J. Agric. Food Chem.* 1988. V. 36, № 6. P. 1211–1216.
27. Nielson K.K., Mahoney A.W., Williams L.S., Rogerst V.C. Mineral concentrations and variations in fast-food samples analyzed by X-ray fluorescence // *J. Agric. Food. Chem.* 1991. V. 39. P. 887–892.
28. Champion K.P., Taylor J.C., Whitem R.N. Rapid X-ray fluorescence determination of traces of strontium in samples of biological and geological origin // *Anal. Chem.* 1966. V. 38, № 1. P. 109–112.
29. Crecelius E.A. A determination of total iodine in milk by X-ray fluorescence spectrometry and iodine electrode // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 12. P. 2034–2035.
30. Lieser K.H., Schmidt R., Bowitz R. Determination of trace elements in biological samples by energy-dispersive x-ray fluorescence analysis // *Fresenius Z Anal. Chem.* 1983. V. 314. P. 41–43.
31. Alvarez M, Mazo-Gray V. Determination of potassium and calcium in milk powder by EDXRF spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 1990. V. 19. P. 285–287.
32. Jastrzebska A., Brudka B., Szymanski T., Szlyk E. Determination of phosphorus in food samples by X-ray fluorescence spectrometry and standard spectrophotometric method // *Food Chem.* 2003. V. 83. P. 463–467.
33. Ekinci N., Ekinci R., Polat R., Budak G. The determination of calcium concentrations in human milk with energy dispersive X-ray fluorescence // *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* 2005. V.91. P. 155–160.
34. Da Costa R.S.S., Do Carmo M., Lopes C., De Jesus E.F., Simabuco S.M. Trace elements content of colostrum milk in Brazil // *J. Food Comp. Anal.* 2002. V. 15. P. 27–33.
35. Da Costa R.S.S., Do Carmo M.G.T., Saunders C., De Jesus E.F.O., Lopes R.T., Simabuco S.M. Characterization of iron, copper and zinc levels in the colostrum of mothers of term and pre-term infants before and after pasteurization // *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2003. V. 54. P. 111–117.
36. Azara C.R.P, Maia I.C, Rangel C.N, Silva-Neto M.A.C., Serpa R.F.B. De Jesus E.F.O; Do Carmo M.G.T., Fialho E. Ethanol intake during lactation alters milk nutrient composition and growth and mineral status of rat pups // *Biol. Res.* 2008. V. 41. P. 317–330.
37. Palmer P., Webber S., Ferguson K., Jacobs R. On the suitability of portable X-ray Fluorescence Analyzers for rapid screening of toxic elements // *Laboratory Information Bulletin LIB 4376.* [Электронный ресурс]: http://bss.sfsu.edu/envstudies/faculty_research/palmer_lib-xrf_suitability.pdf (дата обращения 17.01.2010).
38. Revenko A.G. Specific features of procedures for the analysis of geological samples by TXRF / *Proc. of 2nd Intern. Conf. on X-ray Analysis, Ulaanbaatar: University Press, Mongolia.* 2009. P. 21–34.
39. Большая советская энциклопедия. [Электронный ресурс]: <http://bse.sci-lib.com/article070534.html> (дата обращения 17.01.2010).
40. Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н. Оценка результатов неструктивного РФА проб сухого молока ограниченной массы // *Аналитика и контроль.* 2005. Т. 9, № 4. С. 433–439.
41. Cortes Toro E., Parr R.M., Clements S.A. Biological and environmental reference materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants: A Survey. Report IAEA/RL/128 (Rev. 1). IAEA, Vienna, 1990. 114 p.
42. Venkatesh I.G. Elemental analysis of biological systems: biological, medical, environmental, compositional, and methodological aspects, V. I. CRC Press, 1989. 256 p.
43. Nielson K.K. Matrix corrections for energy dispersive x-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent/incoherent scattered X-rays // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 4. P. 641 – 648.
44. Lachance G.R., Traill R.J. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis – *Canad. Spectrosc.* 1966. V. 11, № 2. P. 43–48.

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF MILK AND MILK-BASED PRODUCTS

Pashkova G.V.

This review contains special features of the X-ray fluorescence analysis (**XRF**) for determination of element contents in milk and dairy products. Particular attention is given to apparatus, methods for sample preparation and techniques for constructing calibration plots. The examples of XRF applications for the study of cow milk, breast milk and colostrum, products of dairy industry are presented.

Key words: X-ray fluorescence analysis, milk, dairy products