

Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе

***А.Г. Ревенко, Д.С. Шарыкина**

Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Лермонтова, 128

**Адрес для переписки: Ревенко Анатолий Григорьевич, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Поступила в редакцию 22 февраля 2019 г., после исправления 11 марта 2019 г.

Результаты анализа пищевых продуктов являются важным источником информации об их качестве. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) вносит значительный вклад в изучение проблем, связанных с продуктами питания. Чай является одним из основных напитков, потребляемых населением Земли. Сложный химический состав чая зависит от многих факторов, в частности, от состава почвы, условий выращивания, сорта чая и др. В листьях чая и зёрнах кофе содержится большинство элементов, необходимых для здоровья человека. Из-за специфического аромата и положительного влияния на здоровье человека, кофе и чай являются одними из любимых напитков в мире. Применение традиционных химических методов для определения содержаний отдельных элементов в чае и кофе связано с трудоёмкими химическими процедурами обработки исследуемых материалов: концентрирование, экстракция, разбавление, что приводит к дополнительным погрешностям. Представлен обзор текущего состояния проблемы применения РФА при исследовании химического состава чая и кофе. Отмечены достижения в разработке рентгеноспектральной аппаратуры, в частности портативных и микро-РФА спектрометров. Кратко рассмотрены способы подготовки проб. По мере развития аналитической химии подготовка проб становится этапом анализа, занимающим иногда более половины общего времени анализа. Приведены примеры определения содержаний основных и микроэлементов, выполненные для оценки влияния природных факторов на аккумуляцию растениями отдельных элементов; для оценки качества чая и кофе, проверки содержания токсичных элементов и подлинности продуктов, а также их географического происхождения. При анализе рассматриваемых продуктов с помощью РФА использовались различные способы для преобразования экспериментальных интенсивностей в содержания определяемых элементов: внешнего стандарта; стандарта-фона и фундаментальных параметров. Отмечено, что исследователи сталкиваются со значительными взаимными влияниями элементов. Представлены оценки межэлементных воздействий на интенсивности аналитических линий для чая, кофе и некоторых растений.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, исследование чая и кофе, оценка и учёт взаимных влияний элементов

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 6–23

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015

The application of X-ray fluorescence analysis to research the chemical compositions of tea and coffee samples

***A.G. Revenko, D.S. Sharykina**

Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128 Lermontova Str., Irkutsk, 664033, Russian Federation

**Corresponding author: Anatoly G. Revenko, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Submitted 22 February 2019, received in revised form 11 March 2019

The results of food analysis are the main sources of information about their respective quality. X-ray fluorescence analysis (XRF) makes a significant contribution to the study of the problems related to food. Tea is one of the main drinks consumed by the population of the Earth. The complex chemical composition of tea depends on many factors, including soil composition, growing conditions, tea variety, etc. Tea leaves and coffee beans contain most of the elements that are essential for the human health. Due to the specific aroma and positive influence on a person's wellbeing, coffee and

tea are among the favorite drinks in the world. Coffee contains a lot of P and Ca elements that help strengthen the human bones. The use of traditional chemical methods for determining the contents of individual elements in tea and coffee is associated with time-consuming and long-lasting chemical procedures. The procedures used at the preliminary stage such as concentration, extraction, and dilution are associated with additional errors. The current work presents a review of XRF application to the study of tea and coffee chemical compositions. The achievements in the development of X-ray equipment, in particular portable and micro XRF spectrometers, are noted. A special attention is paid to the ways of solving the sample preparation problem. As analytical chemistry develops, sample preparation becomes an increasingly important stage of the analysis, which in most cases takes up more than half of the total analysis time. Examples of determining the content of basic and microelements are given. They were performed to assess the influence of natural factors on the accumulation of individual chemical elements by plants, to assess the quality of tea and coffee, to check the content of toxic elements and the authenticity of products as well as to verify their geographical origin. When analyzing the products under consideration using XRF, various methods were used to convert the experimental intensities into the contents of the elements. External standard procedure, standard background and the method of fundamental parameters were used. It was shown that researchers were faced with significant mutual influence of the elements. The estimates of interelement effects on the intensity of analytical lines for tea, coffee and some plants are presented.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, study of tea and coffee, estimations and correcting of the interelement effects

Введение

История медицины и продуктов питания неразрывно связаны. В течение длительного времени именно питание было единственной медициной для человека. В настоящее время результаты анализа пищевых продуктов являются одним из основных источников информации об их качестве. В Европе и США созданы банки данных о многих компонентах разных видов продуктов. Эта информация используется в интересах научного сообщества, для поддержки промышленности и правительства в сферах, связанных с питанием и здравоохранением.

Обзоры современного состояния проблемы применения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в биологии [1-4] и, в частности, при исследовании химического состава пищевых продуктов [3-6], показали, что РФА может внести весомый вклад в изучение таких проблем. Ассортимент продуктов питания, анализируемых с помощью РФА, весьма разнообразен: молоко и молочные продукты, зерно и хлебопродукты, овощи и фрукты, пряности, мясо, рыба и морепродукты, сахар, мёд, алкогольные (спирт, водка, коньяки, ром, вино, пиво) и безалкогольные напитки (питьевая и минеральная вода, сок, лимонад и кола, чай и кофе). При исследовании качества пищевых продуктов обычно оценивают калорийность, содержания углеводов, жиров, жирных кислот, сахара, холестерина, белков, каротина, витаминов, фолиевой кислоты, а также содержания отдельных элементов Ca, Na, Fe, Mg, K, Zn, Cu, P, Se и др. Потребляемые продукты ранжируются специалистами по значимости в зависимости от ряда факторов [7, 8]. В ряде обзоров обсуждено применение рентгеновской флуоресценции для исследования химического состава продуктов питания. Рассмотрение особенностей применения РФА с полным внешним отражением (ПВО, TXRF) для исследования вина и кофе [9], пищевых

продуктов сделано в [10, 11], природных вод в [12]. Г.В. Пашковой и др. представлены обзоры литературных источников, в которых описаны особенности применения РФА при определении содержаний ряда элементов в молоке и молочных продуктах [13-16]. Краткий обзор применения портативных рентгеновских спектрометров для исследования продуктов питания опубликован Р.Т. Palmer и др. [17]. Региональные условия выращивания кофе-бобов, чая, фруктов, зерновых продуктов (пшеница, рис, кукуруза и др.) имеют отношение к предполагаемому качеству и бренду продукта. Измерение содержаний микроэлементов является эффективным способом для проверки подлинности маркировки продукта [9-11, 18-28].

Цели исследования химического состава пищевых продуктов:

- изучение биологических процессов, протекающих в растениях в разные периоды вегетации;
- оценка влияния природных факторов на аккумуляцию растениями отдельных химических элементов;
- оценка качества пищевых продуктов;
- проверка бренда продукта;
- проверка содержаний токсичных элементов;
- изменение химического состава продуктов при длительном хранении.

К сожалению, информация о практическом применении РФА для решения этих задач рассеяна в большом количестве периодических изданий. В настоящей работе представлен обзор текущего состояния проблемы применения РФА при исследовании химического состава чая и кофе.

Чай является одним из основных напитков, потребляемых населением Земли. Ежегодное производство чая превышает 3.5 млн. т. Сложный химический состав чая зависит от многих факторов, в числе которых состав почвы, условия выращивания, сорт чая и др. В листьях чая содержится большинство элементов, существенных для здоровья человека.

Чай также является одним из самых богатых источников антиоксидантов [7, 8]. Основные химические соединения, присутствующие в чае – это катехины, флавонолы, теафлавины, алкалоиды, ферменты, витамины, аминокислоты, ароматические вещества, летучие масла и др. Они обычно определяются хроматографическими методами [8].

Из-за своего специфического аромата и положительного влияния на здоровье человека, кофе вместе с чаем является одним из любимых напитков в мире. Средний гражданин Европейского Союза потребляет около 5 кг кофе в год. Умеренное потребление кофе и чая положительно сказывается на организме человека из-за своего химического состава. Кофе содержит много фосфора и кальция, что способствует укреплению костей.

Применение традиционных химических методов для определения содержаний отдельных элементов связано с трудоёмкими и длительными химическими процедурами. В последние десятилетия для этой цели наиболее часто используются атомно-абсорбционный, нейтронно-активационный, электрохимические методы и титрование. Однако применение предварительной обработки исследуемых материалов (концентрирование, озоление, экстракция, разбавление) связаны с большими погрешностями и существенными затратами времени. Так, авторы [29] отмечают, что стоимость исследований по предлагаемой методике с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра в 10 раз ниже, чем для стандартной методологии, основанной на применении минерализации образца при определении металлов с использованием атомной спектрометрии в варианте абсорбции или эмиссии.

Используемая аппаратура

Для последнего десятилетия характерно бурное развитие отдельных вариантов рентгенофлуоресцентного анализа. Отмечены достижения в развитии капиллярной оптики и микро-РФА. Сконструирован ряд новых моделей спектрометров РФА, в которых используются поликапиллярные линзы и полулинзы в качестве коллимирующих систем [30–34]. Это очень важно в случае применения рентгенофлуоресцентного определения некоторых элементов *in vivo* в костях, тканях и отдельных органах. Динамичное развитие характерно для детекторов с термоэлектрическим охлаждением [31–34], РФА с ПВО [10, 28, 31–37] и с поляризацией излучения [38–52]. Широко применяются удобные портативные спектрометры для анализа разнообразных материалов, в том числе и растительных [17, 55–58].

В рассмотренных публикациях изложены варианты использования следующих моделей спектрометров РФА: многоканальный спектрометр СРМ-25 (СССР), сканирующий рентгеновский спектрометр VRA-30 (ГДР), СПАРК-1-2М (ОАО «НПП

Буревестник», С.-Петербург, Россия), Rigaku ZSX-100e и 3270E (Япония), S4 Explorer (Bruker AXS, Германия), Spectro-X-LAB2000 (Германия, ЭД), рентгеновские спектрометры с ПВО – EXTRA II (Германия) и S2 PICOFOX (Bruker AXS, Германия), Shimadzu EDX 700 (Япония), портативный ЭД спектрометр Niton XL3t900s, ЭД спектрометр с поляризацией Epsilon 5 фирмы PANalytical, ElvaX Industrial (Elvatech Ltd., Украина, ЭД). В большинстве работ авторы не обсуждают причины выбора конкретного варианта РФА. Можно полагать, что основные параметры при выборе рентгеновского спектрометра – это стоимость оборудования и опубликованные данные о метрологических характеристиках коммерчески доступных спектрометров.

Приготовление проб к анализу

Общие требования к этапу приготовления излучателей и факторы, влияющие на величину погрешности пробоподготовки, рассмотрены в монографии [41]. Дополнительную информацию об этом важном этапе РФА можно найти в работах по анализу растительных материалов [10, 59–67]. По мере развития аналитической химии подготовка проб становится всё более важным этапом анализа, занимающим в некоторых случаях до 80 % от общего времени анализа [67].

Например, при подготовке к РФА проб растений используют либо непосредственно высушенный материал (тщательное измельчение с последующим прессованием таблеток), либо один из вариантов лиофилизации. В ряде работ рекомендуется использовать как можно более короткое время между прессованием таблеток и выполнением измерений во избежание деформации плоских поверхностей таблеток [64–70]. В работе [68] обоснована правомерность постановки вопроса об эффекте старения излучателей стандартных образцов (СО) растительных материалов и его влиянии на точность рентгенофлуоресцентного определения содержаний элементов от Na до Fe. Установлено, что независимо от биохимического состава растительного материала для всех аналитов начальными причинами старения излучателей являются механическое разрушение и загрязнение поверхности излучателей в процессе измерения. Показано, что отклик каждого элемента вещества излучателя на его старение индивидуален и растёт в направлении $K - P < S < Mg - Ca, Si < Fe, Mn < Al$. Выявлено, что величины относительных среднеквадратичных отклонений, характеризующих изменения наклонов градуировочных зависимостей с возрастом излучателей СО, значительно меньше при использовании в качестве образца сравнения стандарта, адекватного по природе анализируемым материалам.

Е.В. Чупарина и др. [71] для изучения распределения химических элементов в разных частях топиамбура отдельно отбирали соцветия, листья, верхние части стебля, нижние части стебля и клубни.

Каждую отобранную часть растения высушивали на воздухе и измельчали до порошкообразного состояния. Из смеси 7.2 г порошка и 0.8 г борной кислоты (связующее вещество), тщательно перемешанной в агатовой ступке, прессовали по два излучателя диаметром 40 мм при усилии 16 т. При таком варианте подготовки проб материал растений претерпевает минимальные изменения (исключено химическое или термическое воздействие). Интенсивности аналитических линий измеряли с использованием рентгеновских спектрометров VRA-30 (ГДР) и СРМ-25 (СССР). Содержания элементов (от Na до Sr) определяли способом α -коррекции, используя теоретические коэффициенты α_j . Согласно полученным в работе [71] результатам, исследуемые элементы авторы разделили на две группы. К первой группе отнесены K, P, S и Zn, ко второй – Na, Mg, Al, Si, Cl, Ca, Mn, Fe и Sr. Для элементов первой группы максимальные содержания зафиксированы в соцветиях, минимальные – в нижних частях стебля. В клубнях отмечены повышенные содержания этих элементов, которые уменьшались от максимальных содержаний в направлении $K > P > S > Zn$. В клубнях и соцветиях содержания K и P близки. Содержания S и Zn в клубнях оказались существенно ниже по сравнению с соцветиями. Максимальные содержания элементов второй группы получены в соцветиях, минимальные – в клубнях. Повышенные содержания этих элементов отмечены в соцветиях. Полученные в этой работе данные указывают на необходимость тщательной гомогенизации растительного материала в случае, если для анализа используются разные части растений.

В рассмотренных работах предварительное озоление или сплавление проб с флюсом применяется существенно реже. Отмечается, что для приготовления насыщенных излучателей необходимо использовать большую навеску материала по сравнению с требуемой для горных пород [41, 63, 72]. Величина навески определяется характеристиками используемого коротковолнового излучения аналитических линий и рассеянного характеристического излучения анода рентгеновской трубки (например, $RhK\alpha$), если оно применяется в качестве стандарта, например в способе стандарта фона [72].

В работе Н.М. Anawar и др. [73] исследовано влияние различных вариантов сушки на изменение содержаний металлов и металлоидов (Sc, Fe, Zn, As, Sb, La) в высушенных растительных материалах. Авторы рассмотрели влияние процессов сублимационной сушки, сушки на воздухе и сушки в печи на содержания исследуемых элементов в растительной биомассе. Семь сортов местных видов растений, собранных вблизи рудника, проанализированы с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа. При количественном анализе образцы растений для вариантов сублимационной и печной сушки показывают более высокие содержания по сравнению с биомассой для варианта сушки на

воздухе. Особенно существенные потери выявлены для Hg и As. Отмечено, что это характерно для всех исследованных видов растений. По мнению авторов, процесс сублимационной сушки можно рекомендовать как более контролируемый, более быстрый и надёжный метод определения содержаний исследуемых элементов в некоторых растительных материалах.

Авторы статьи [74] предложили процедуру подготовки стеклянных дисков для определения K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb и Pb на примере анализа СО листьев фруктовых деревьев. Определение содержаний проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра, оснащённого рентгеновской трубкой с W-анодом (35 кВ, 20 мА) и вторичной мишенью из Mo. Для удаления органической составляющей к предварительно высушенному материалу СО листьев добавляли HNO_3 , затем кипятили при 100 °С и добавляли H_2SO_4 с последующим прогреванием для удаления HNO_3 . Высушенный остаток сплавляли с 6.5 г $Li_2B_4O_7$, полученный стеклянный диск полировали. Авторами получены удовлетворительные результаты определения, относительные погрешности варьировались от 2 до 10 %.

В заключение этого раздела следует отметить, что с учётом необходимости исследования больших партий проб пищевых продуктов процедура предварительной подготовки материала должна быть сравнительно простой и обеспечивать возможность её автоматизации.

Примеры практического применения РФА при исследовании чая

Desideri D. и др. определяли содержания Mg, Al, P, S, K, Cl, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Sn, I, Hg и Pb в пробах нескольких видов чая [48] и ромашки [49] из Италии. Материал проб предварительно высушивали, а затем измельчали и смешивали с воском. Исследование проводили с помощью энергодисперсионного спектрометра Spectro-X-LAB2000 с поляризацией первичного излучения. Авторы определили содержания существенных, несущественных (микро и следов) и токсичных элементов Pb, Cd, Hg и As. Согласно результатам анализа содержания токсичных элементов оказались ниже допустимых значений, принятых Всемирной организацией здравоохранения, поэтому употребление этих чайных и травяных напитков безопасно для здоровья человека.

В исследовании Mbaye M. и др. [25] с целью классификации чая применяли портативный спектрометр Niton XL3t900s с Ag-анодом для определения содержаний Mg, Al, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr и Pb в пробах чая. Исследовали коммерчески доступные пробы чая, приобретённые в Китае, Камеруне и Люксембурге. При подготовке проб к анализу просушенный, измельчённый чай смешивали с воском в соотношении 10 : 1. Время измерения таблетки с пробой – 200 с. Прецизионность

метода была проверена с использованием CO INCT-Tea Leaves-1. Для улучшения контрастности спектра в случае наложения излучения линий $\text{CdL}\alpha$ (3.317 кэВ) и $\text{KK}\alpha$ (3.314 кэВ) авторы предлагают использование комбинации из трёх фильтров: Al, Ti и Mo. В работе [75] представлен краткий обзор вариантов применения фильтров, устанавливаемых между окном рентгеновской трубки и излучателем, и выполнена теоретическая и экспериментальная оценка возможности применения Al-фильтров различной толщины для повышения контрастности регистрируемого излучения $\text{CsL}\alpha 1$. Авторы [25] выяснили, что K, Ca, Mn и Fe являются индикаторами географического происхождения чая. Для чая из Люксембурга получено содержание K, Zn (<300 ppm), что в 2 раза выше по сравнению с чаем из Китая. Содержание Mn в китайском чае от 0.7 до 1.2 % в сравнении с камерунским и люксембургским чаем – 0.14 и 0.18 %, соответственно. Содержание Fe для люксембургского чая составляет 1.2 % по сравнению с содержаниями 0.16-0.45 % для китайского чая и 0.63 % – для камерунского. Отметим, что содержание Pb для люксембургского чая (100 ppm) в 5 раз выше, чем для китайского и в 2 раза выше – для камерунского.

De La Calle I. и др. [10] разработали методику одновременного определения P, K, Ca, Mn, Fe, Cu и Zn для проб растений и специй с помощью спектрометра с полным внешним отражением S2 PICOFOX (Bruker AXS, Германия), оснащённого рентгеновской трубкой мощностью 50 Вт с Mo-анодом. При подготовке материала проб к анализу использовали лиофилизацию с последующим измельчением и добавлением внутреннего стандарта. После процедуры центрифугирования суспензию осаждали на отражатель. Время измерения составило 500 с. Точность методики, характеризуемая повторяемостью результатов определения, была ниже 9 %. Правильность результатов определения, оценённая по t -критерию, показала хорошее соответствие между сертифицированными и экспериментальными значениями для СО растений. Предложенная методика была апробирована для анализа 19 растений, в которых использовали листья (чёрный, зелёный и красный чай, мате, берёза, липа, акация, мята, чабрец, корица, орегано, базилик, розмарин, шалфей), цветы (ромашка) и плоды (чёрный, белый, острый и сладкий перец). Замечено, что содержания Fe и Cu являются индикатором при анализе разных частей растения: листьев, цветов и плодов. Наименьшие концентрации в исследованных растениях получены для Cu и Zn: от 7 ppm (берёза), 10 ppm (мате) до 37 ppm (чёрный чай) и от 15 ppm (белый перец) до 89 ppm (берёза), соответственно. Для проб с чаем содержания Fe составили: от 210 ppm (мате) до 583 ppm (красный чай). Максимальное содержание Fe получено для цветов ромашки – 3125 ppm. Чай мате показал максимальное содержание Mn – 2722 ppm

по сравнению с зелёным чаем – 1304 ppm, чёрным и красным – 631 и 787 ppm.

Ca и K присутствуют в свежем зелёном чае и обработанном чёрном чае в значительных количествах. Они экстрагируются в процессе заваривания. Содержания K, Ca, Mn и Fe в 138 пробах чёрного и зелёного чая из Турции определяли с помощью энергодисперсионного РФА с радиоизотопными источниками ^{55}Fe и ^{238}Pu [76, 77]. Чай по мере роста куста трижды отбирали на плантациях, расположенных на разной высоте (0-240 м) над уровнем моря. Материал чая подвергали известным типам обработки сырья (скручивание, дробление, измельчение, прессование). Для проведения анализа пробы чая измельчали в вибромельнице в течение 10 минут до достижения размера частиц 150 мкм. Затем навеску чая массой 200 мг прессовали в таблетки диаметром 24 мм и укрепляли майларовой плёнкой. Полученная толщина таблетки для определения указанных элементов в растительном материале составила 44.2 мг/см². Поскольку пики характеристического излучения определяемых элементов имеют наложения, для определения содержаний K, Ca, Mn и Fe проводили вычитание спектров, полученных для специально приготовленных образцов с известным содержанием аналитов из спектров проб чая. Интенсивности $K\alpha$ -линий были нормированы на интенсивность когерентного и некогерентного рассеянного излучения атомов образца. Для получения градуировочной функции интенсивности $K\alpha$ -линий аналитов для проб чая сравнивали с интенсивностями линий приготовленных авторами образцов. Пределы обнаружения K, Ca, Mn и Fe составили: 21, 40 и 116, 157 ppm, соответственно. Авторами обнаружено, что чай, собранный в первый раз с куста, содержит наибольшую концентрацию K (2.54 %) и Fe (469 ppm) по сравнению с чаем позднего сбора – K (2.38 %) и Fe (358 ppm), соответственно. Для Ca и Mn замечена обратная закономерность: старые листья содержат больше Ca (0.47 %) и Mn (0.24 %), чем молодые – 0.39 и 0.2 %, соответственно. Отмечено, что содержания K и Ca в стеблях и листьях отличается, поэтому в зависимости от используемых частей растения в процессе обработки наблюдается отличие содержаний для разных сортов чая. В случае с Fe также получили разные содержания в зависимости от применяемой обработки чая, это может быть связано с загрязнением от оборудования.

M. Xie и др. [78] использовали РФА ПВО (спектрометр EXTRA II фирмы Seifert, Германия; Mo-анод, 50 кВ, 10-38 мА) для одновременного определения 15 элементов в 39 пробах чая, выращенного в основных провинциях чайного производства в Китае. Для анализа просушенный материал чая подвергали кислотной минерализации в автоклавах под высоким давлением, после остывания в раствор в качестве внутреннего стандарта добавляли Ga (Ga ICP стандартный раствор). Кроме этого готовили чайные отвары по стандартной китайской процедуре

заваривания, полученный раствор фильтровали, охлаждали, доводили до $\text{pH} < 2$ и затем добавляли Ga. Чайные растворы, подвергнутые кислотному разложению, разбавляли дистиллированной водой (1:5). Аликвоты полученных растворов (5 мл) нанесли на кварцевые подложки и высушивали под инфракрасной лампой. Для контроля правильности результатов метода применяли СО GBW 08505: чай, Китай. Диапазон полученных содержаний P, S, K и Ca составил 0.15–3.1 %, Mn, Fe – 50–1800 ppm, Ti, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba и Pb – 0.3–150 ppm. Определена растворимость в чае: для Ca, Ti, Fe, Ba и Pb она составила до 17 %, для остальных элементов – от 7 до 86 %. Изучено влияние происхождения, вида и качества проб чая. Содержание элементов в чае зависит от химического и минерального состава почвы, на которой он произрастает. Для улун-чая содержания P, Ni, Cu и Zn были ниже, а Mn и Rb выше по сравнению с аналогичными величинами в чёрном и зелёном чае. Улун-чай – это полуферментированный чай, который по китайской классификации занимает промежуточное положение между зелёным и чёрным чаем. Чем лучше качество чёрного чая, тем выше содержание P, Ni и Zn, противоположная тенденция замечена для K, Ca, Ti, Mn, Sr и Ba. Кроме того, растворимость K, Ca, Mn, Zn, Rb и Sr увеличивается с качеством чёрного чая. Получено, что растворимость всех элементов зависит прямо пропорционально от времени заваривания. Однако при увеличении времени заваривания растворимость для Ca и Fe изменялась незначительно.

M.J. Salvador и др. [79] для определения содержаний элементов ($22 \leq Z \leq 30$) в пяти видах чая (ромашковый, мятный, с мелиссой, яблочный, чёрный) от шести производителей использовали энергодисперсионный спектрометр (Mo-анод, Zr-фильтр, 25 кВ, 10 мА). Подготовка проб к анализу заключалась в заваривании чая, лиофилизации и выщелачивании. После этого полученный раствор фильтровали на специальной мембране и анализировали в спектрометре (измерение спектра в течение 300 с). Для контроля правильности результатов методики измеряли в течение 100 с приготовленные аналогичным образом стандарты, каждый из которых содержал один элемент: Fe, Co, Ni, Cu или Zn. Согласно результатам анализа, присутствие Fe, Ni и Cu обнаружено во всех проанализированных пробах чая. Ti, Cr, Co и Zn присутствуют в пробах чая с ромашкой и в яблочном чае; Ti, Co и Zn в чае с мятой и Ti, Mn, Co и Zn в чае с мелиссой. Максимальные содержания Ti и Fe получены для чая с мелиссой – 10 и 100 ppm, соответственно, содержания остальных элементов не превышали 5 ppm.

И.А. Брытов и др. [80] применили для идентификации образцов чая портативный рентгеновский сканирующий спектрометр СПАРК-1-2М (рентгеновская трубка БХ-1 с анодом из Ag). Авторы сравнивали 10 сортов чая, приобретённых в торговой сети г.

С.-Петербурга. Материал для всех образцов (2–3 г) предварительно истирали в течение 5 мин в агатовой ступке. Измельчённые пробы помещали в кювету, поверхность сглаживали кварцевым стеклом. Измеряли интенсивности K α -линий Mn, Fe, Ni, Zn и дополнительно рассеянного тормозного излучения (фона) с длиной волны 0.102 нм. Время измерения для каждой линии 10 с. В алгоритме идентификации использовали отношения интенсивностей излучения выбранных линий к интенсивности фона. Авторы показали, что информации о содержании в пробах чая четырёх элементов (Mn, Fe, Ni и Zn) достаточно для идентификации исследованных образцов чая.

Методика определения содержаний Mg, K, Ca, Mn, Fe, Zn в пробах чая разработана F.M.V. Pereira и др. [29]. При разработке методики для определения содержаний Mg, K, Ca, Mn, Fe и Zn рентгенофлуоресцентным методом в разных видах чая (чёрный, зелёный чай, чай с лимонником, с цикорием, с лимоном, с ромашкой, с мятой, с яблоком и корицей, с мелиссой и померанцем, с земляникой, с больдо) авторы использовали настольный спектрометр Shimadzu EDX 700, Япония (Rh-анод, 50 Вт). Для анализа материал проб массой 200 мг помещали в тefлоновые ячейки диаметром 5 мм и покрывали майларовой плёнкой. Условия измерения: воздушная среда в спектрометрической камере, потенциал до 50 кВ, коллиматор – 3 мм, толщина майларовой плёнки тefлоновой ячейки 3 мкм, время измерения каждого излучателя – 100 с. Кроме искомых элементов в пробах чая отмечено наличие Si, P, S, Cl и Cu. Для проб чая с фруктами содержание металлов оказалось в два раза ниже, чем в чае без фруктов. Рассчитаны пределы обнаружения и определения аналитов, которые составили в ppm, соответственно: 42 и 140 – Mg, 228 и 761 – K, 184 и 614 – Ca, 25 и 85 – Mn, 40 и 134 – Fe, 0.3 и 1 – Zn. Авторы получили хорошие результаты определения Mg, K, Ca, стандартное отклонение варьировалось от 7 до 36 %. В случае с Mn, Fe и Zn получены сомнительные результаты, которые могут быть использованы как результаты полуколичественного анализа.

Y. Tanizawa и др. [81] исследовали химический состав и структуру осадка от чая Lipton Yellow, образуемого на поверхности кружек. С этой целью авторы применили комплекс методов: РФА, СЭМ-ЭДС, РФЭС, анализаторы CHN и O, инфракрасную спектроскопию и рентгенофазовый анализ. Для заваривания использовали дистиллированную или

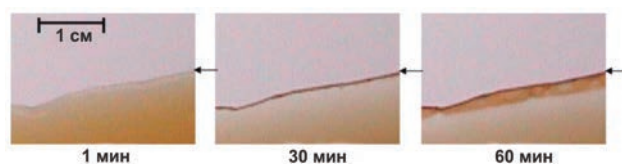


Рис. 1. Изображения чайных пятен, образующихся на фарфоре. Стрелки указывают уровень воды.

Fig. 1. Video images of tea stains formed on porcelain tiles. Arrows indicate the initial water level [Tanizawa, 2007].

водопроводную воду г. Токио. Изображения чайных пятен, образующихся на фарфоре, представлены на рис. 1. Стрелки указывают уровень воды в кружке. Тёмный осадок оказался стабильным и нерастворимым в воде и органических растворителях (хлороформ, ацетон, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, метиловый спирт и этиловый спирт), притом, что светлый осадок легко удалялся дистиллированной водой. При анализе методом РФА (система 3270E, Rigaku) пятидневного осадка получили, что концентрации Са в осадке после заваривания в водопроводной воде оказалась выше (65 %), чем в дистиллированной воде (50 %), а содержания К (7 %) и Si (10 %) ниже – в водопроводной, по сравнению с дистиллированной водой – 23 % и 15 %, соответственно. Отмечено, что К обладает большей растворимостью в чайном растворе по сравнению с другими элементами.

Изменение элементного состава турецкого чая (P, K, Ca, Mg, S, Cl, Mn, Zn, Al, Fe, Si, Rb, Cu, Ni и Sr) в зависимости от времени сбора (май, июль, сентябрь) исследовано в работе S. Ercisli и др. [82]. Для полуколичественной оценки элементов использовали кристалл-дифракционный спектрометр Rigaku ZSX-100e (Rh-анод). Свежие зелёные чайные листья высушивали при 50 °C в течение 1-2 часов, затем прессовали в таблетки, используя гидравлический пресс. Авторами получены максимальные содержания P, Cl, K, Mn, Ni и Cu для молодых листьев чая, а содержания Mg, Al, Si, S, Ca, Fe, Zn, Rb и Sr возрастают в чае, собранном в сентябре.

Li X. и Yu Z. [83] оценивали оптимальные условия возбуждения и регистрации излучения SeK α -линии в биологических образцах. Для градуировки использовали 5 приготовленных в лаборатории образцов и 30 СО биологических материалов IGGE, Китай): печень, корень астрагала, женьшень, шпинат, сухое молоко, пшеничная мука, рисовая и кукурузная мука, соевый порошок, капуста, чай, курица и яблоко. Излучатели готовили прессованием при большом давлении. Это обеспечивало длительное использование таблеток без ухудшения воспроизводимости измерений. Эксперимент по выбору оптимальных условий возбуждения и регистрации излучения SeK α -линии выполнен на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Epsilon 5 фирмы (PANalytical, Голландия) (комбинированный ScW-анод, Ge-детектор PAN32 охлаждаемый жидким азотом). Максимальное напряжение на рентгеновской трубке 100 кВ, сила тока до 6 мА, вариант с Zr вторичной мишенью без фильтра, устанавливаемого между окном рентгеновской трубки и излучателем, оказались предпочтительными для возбуждения и регистрации излучения SeK α -линии для малых содержаний Se.

D. Rajapaksha и др. [28] изучили элементный состав цейлонского чая при его классификации по району сбора с использованием энергодисперсионного настольного спектрометра SPECTRO2000

(Германия), укомплектованного рентгеновской трубкой с Pd-анодом и вторичными мишенями из Co, Mo и высокоориентированного графита. Свежие листья чая, массой 10 г, замораживали в течение 6 ч при температуре -80 °C и лиофилизировали в течение 24 ч. Затем измельчали до размера зёрен около 500 мкм, и материал, массой 0.5 г, прессовали в таблетки. При построении градуировочной функции использовали СО растительных материалов (в т.ч. листья шпината, олив и чая, а также сено и кабачки) и СО животного происхождения для расширения диапазона концентраций при определении Cl, Mn, Cu и Rb. При расчёте градуировочных характеристик применяли уравнение линейной регрессии. Для учёта поглощения флуоресценции атомами образца использовали нормировку интенсивностей характеристического излучения определяемых элементов на интенсивность когерентно и некогерентно рассеянного излучения. Для интенсивностей K α -линий Mg, P, S и Cl проводили нормировку на суммарную интенсивность когерентно и некогерентно рассеянного первичного излучения PdL α , аналогично для K, Ca и Mn – суммарную интенсивность рассеянного излучения CoK α вторичной мишени и для Fe, Cu, Zn, Br, Rb и Sr – интенсивность некогерентно рассеянного излучения MoK α вторичной мишени.

В работе R. Dalipi и др. [84] использован настольный спектрометр малой мощности S2 PICOFOX (Bruker AXS, Германия). Были проанализированы 40 коммерчески доступных проб чая, трав и корней. Материал измельчали в агатовой ступке. Далее применяли микроволновое разложение с последующей обработкой в смеси азотной кислоты и перекиси водорода (6 минут). В качестве внутреннего стандарта использовали Ga (его содержание в приготовленной аликвоте пробы составило 1 мг/л). Определены общие содержания 13 элементов K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba и Pb в исследуемых пробах. Для целей классификации применяли возможности хемометрики. Полученные результаты показали, что РФА ПВО — это быстрый и простой метод контроля качества образцов чая и трав, и его можно использовать в дополнение к другим традиционным методам спектроскопии на регулярной основе.

Примеры практического применения РФА при исследовании кофе

Обработка кофе начинается с зелёных кофейных зёрен – термическая процедура (обжаривание). В результате получают обжаренные кофейные зёрна. Состав зелёных кофейных зёрен зависит от нескольких факторов, таких как сорт, происхождение, климат, качество почвы, обработка на полях, а также процедуры сбора и хранения. В процессе обжарки бобы подвергаются физическим изменениям и проходят через несколько химических реакций, которые изменяют, генерируют и разлагают некоторые ингредиенты, отвечающие за вкус и

аромат кофе. Отмечается, что химический состав жареных кофейных зёрен играет важную роль в определении качества кофейного напитка.

Работа I. Orlic и др. [85] – одна из первых работ по применению РФА к исследованию проб кофе. Рассмотрим подробнее полученные в этой работе результаты. Авторами использован рентгеновский спектрометр PW 1010/30 фирмы Филипс с рентгеновской трубкой с Мо-анодом и двумя вариантами возбуждения флуоресценции: стандартный вариант и вариант со вторичным излучателем (Zr, Mo и Ag). Кофейные зёрна сушили на воздухе при 85 °С в течение 24 часов, затем измельчали в агатовой ступке вручную или механически. Порошок кофе помещали в тефлоновые кюветы или прессовали таблетки. Результаты анализа некоторых кофейных продуктов (зерна, мякоти и каскары) показаны в табл. 1. Тринадцать элементов были обнаружены в диапазоне концентраций от 0.2 ppm до 1.5 %. Видно, что концентрация К в зёрнах выше, чем в мякоти (~1.5 и 1 % соответственно), и значительно ниже в каскаре (0.07 %), тогда как типичная концентрация Са составляет 0.15 % в зёрнах, 0.5 % в мякоти и 0.06 % в каскаре. Другие элементы, за исключением Zn и Fe, не показывают каких-либо существенных изменений концентраций. Содержание Zn обычно выше в мякоти (60–70 ppm), чем в зерне и каскаре. Концентрации Fe изменяются от 50 до 90 ppm (у авторов в тексте почему-то до 1300 ppm) в различных образцах зерна, в то время как концентрации Си составляют от 15 до 20 ppm. Получено, что содержание As находится в диапазоне концентраций от 0.2 до 10 ppm, а Pb – около 1 ppm. В некоторых образцах мякоти обнаружены чрезвычайно высокие (~180 ppm) концентрации Pb, но эти

Таблица 1

Содержания отдельных элементов в кофейных продуктах, ppm [85]

Table 1

Concentrations of elements in some coffee products, ppm [85]

Элемент	Образец				
	Зерно кофе 1	Зерно кофе 2	Зерно кофе 3	Мякоть	Каскара
K	15 645	15 304	14 700	10 370	725
Ca	1 482	1 372	1 514	5 390	621
Ti	-	-	1.2	11	-
Mn	38	36	22	30	11
Fe	54	54	92	45	70
Ni	0.3	0.5	-	0.3	0.6
Cu	18	17	18	27	22
Zn	5.8	5.9	10	57	6
As	-	0.2	1.2	-	0.6
Se	-	0.2	0.4	-	0.1
Br	1.1	1.0	1.2	1.4	1.9
Rb	39	40	38	-	3.3
Pb	-	0.9	0.3	17.2	-

кофейные деревья были обработаны инсектицидами в экспериментальных целях. Концентрации ряда представляющих интерес элементов (As, Pb) в некоторых образцах были близки к их минимальным пределам обнаружения, и, следовательно, результаты, полученные для этих элементов, должны приниматься с осторожностью. Для этих случаев авторами предварительно испытаны два метода концентрирования: с химическим разложением и последующим осаждением и с низкотемпературным озолением. Первый метод даёт очень хорошие результаты для всех нелетучих элементов, таких как Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg и Pb. С другой стороны, низкотемпературное озоление может эффективно использоваться как для металлов с высоким Z, так и для летучих элементов, среди которых As является наиболее важным при анализе кофе.

В статье S.J. Haswell и др. [9] рассмотрено применение спектрометра РФА ПВО EXTRA II (Германия) для классификации кофе и вина. На стадии подготовки проб к анализу очищенные кварцевые отражатели сканировали для проверки на отсутствие загрязнений. Для анализа использовали пробы вина сорта Каберне-совиньон из разных стран и растворимый кофе нескольких марок. При подготовке излучателей к пробам вина и кофе добавляли раствор, содержащий элемент V (внутренний стандарт) и деионизированную воду. Затем аликвоту пробы с внутренним стандартом наносили на подготовленный отражатель. Измерения для каждой пробы проводили в течение 500 с по 6 раз. Относительное стандартное отклонение для Ni оказалось больше (от 10 до 50 %), чем для других элементов – K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb и Sr (до 10 %). По результатам определения для каждой пробы были построены лепестковые диаграммы и дендрограммы, которые показали уникальную форму в зависимости от состава. Предложенная методика позволила точно определять страну производства вина и марку кофе.

Для проверки качества растворимого кофе T. Ninomiya [86] использовал РФА ПВО. Каплю 1 мкл пробы кофе наносили на Si-подложку, затем высушивали и измеряли. Условия возбуждения: 40 кВ и 30 мА, МоКа-излучение анода рентгеновской трубки, время измерения пробы – 1000 с. Спектры, полученные в процессе измерения двух проб растворимого кофе, представлены на рис. 2а и 2б. В спектре, показанном на рис. 2а, зарегистрировано излучение линий Р и Cl, тогда как на рис. 2б линия Р отсутствует, и виден слабый пик Cl. Пик Si обусловлен использованием Si-подложки. По данным метода газовой хроматографии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой разница между спектрами на рис. 2а и рис. 2б обусловлена присутствием в составе пробы А дихлофоса, содержащего Р и Cl.

A. Frankova и др. [87] определяли содержание Al в нескольких типах кофе и посуде, используемой для приготовления напитка. Для исследования

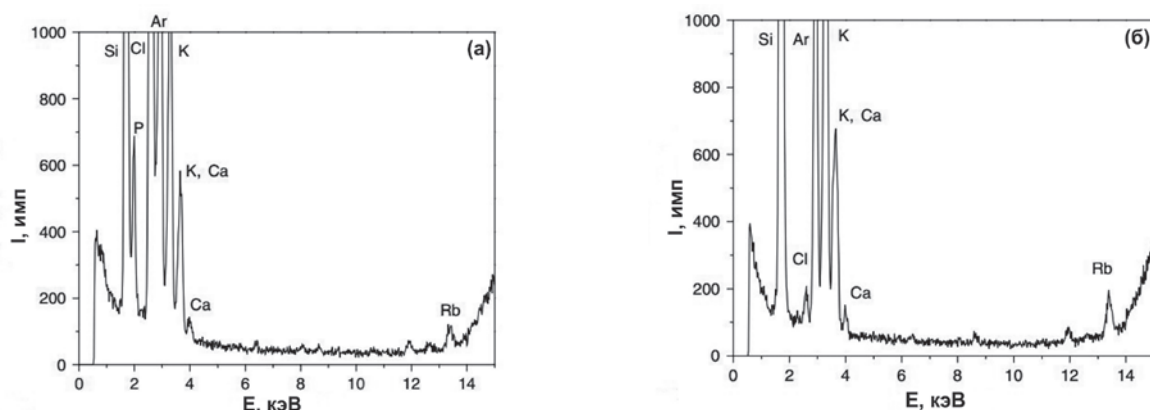


Рис. 2. Спектры РФА ПВО, полученные для проб баночного кофе: (а) – проба А (сомнительного качества), (б) – проба Б (обычная). E – энергия излучения, кэВ; I – число импульсов.

Fig. 2. TXRF spectra of two canned coffee samples: (a) sample A (suspicious); (b) sample B (normal) [Ninomiya, 2004]. E – X-Ray energy, keV; I – the count of pulses.

молотого кофе и кофейных настоев применяли метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (**ИСП-ОЭС**), методом РФА определяли концентрации Al в посуде (энергодисперсионный настольный спектрометр ElvaX Industrial (Elvatech Ltd., Украина), Ti-анод, время измерения 240 с, предел обнаружения Al 0.05 %, для перевода интенсивностей аналитических линий в концентрации применили способ фундаментальных параметров). В этом исследовании авторы использовали несколько способов заваривания кофе: простое заваривание в стеклянном стакане, с помощью мокко-горшка, турки и пресс-фильтра. Получили, что в материале турки и пресс-фильтра содержание Al составляет примерно 66-67 %, а для разных частей мокко-горшка от 67 до 95 %. Содержание Al в молотом кофе варьировалось от 0.5-1 % для кофе-арабики, 6 % - кофе-робуста, до 18-20 % – вьетнамский кофе (смесь арабики, робусты, либерики и катимо). Такие вариации содержания Al между типами кофе авторы связывают с разной степенью помола каждого кофе. Максимальная концентрация Al (1.4 %) определена в кофе, заваренном с использованием пресс-фильтра из Al. Наименьшее содержание Al (0.02 %) получено для кофе, заваренном в стеклянном стакане. Высокое содержание Al, полученное для кофе в пресс-фильтре, авторы объясняют загрязнением от материала посуды. Авторы доказали, что кофе, как и чай, может выступать в роли источника поступления Al в организм человека.

Т. Akamine и др. [88] выполнили РФА 102 проб жареных и зелёных кофейных бобов из Бразилии, Колумбии, Гватемалы, Индонезии, Танзании и Вьетнама. В этом исследовании использовали энергодисперсионный спектрометр с поляризацией Epsilon 5 фирмы PANalytical. В сочетании с высоковольтным генератором на 100 кВ этот спектрометр позволяет определять содержания элементов с высоким Z с лучшей чувствительностью. Для построения градуировочного графика использо-

вали СО растительных объектов, таких как: листья томатов, шпината и яблок, пшеничная и рисовая мука. Подготовка проб к анализу заключалась в лиофилизации, измельчении и прессовании материала в таблетки. На стадии подготовки проб авторы исследовали влияние толщины таблетки (0.5-4.5 г) на интенсивность флуоресценции элементов с высоким Z . Установлено, что интенсивность излучения $K\alpha$ -линий Rb и Sr возрастает при увеличении массы таблетки, и становится постоянной при массе 2.5 г (толщина таблетки – 6 мм). При нормировке интенсивностей флуоресценции на интенсивности некогерентно рассеянного первичного излучения на атомах исследуемых образцов получили, что интенсивности $K\alpha$ -линий Rb и Sr практически не изменяются при массе образца 1.5 г (толщина – 4 мм). Исследовано влияние материала вторичной мишени на интенсивность флуоресценции линий при изменении времени измерения образцов от 300 до 7200 с. В результате сравнения спектров получили, что оптимальной вторичной мишенью для измерения Mn, Fe, Ni является Ge (3600 с), для Rb и Sr это Mo (300 с), для Ba – Al_2O_3 (3600 с). Время измерения одной пробы составило 2.5 часа. Для определения содержаний каждого элемента применяли способ фундаментальных параметров. Получены следующие пределы обнаружения, в ppm: Mn 0.4, Fe 0.4, Ni 0.4, Rb 0.2, Sr 0.2, Ba 0.8. В табл. 2 приведены данные по концентрациям отдельных элементов в кофейных зёрнах в зависимости от страны выращивания. Максимальные содержания Mn (47 ppm), Sr (12 ppm), Ba (9 ppm) зафиксированы в пробах кофе из Колумбии, Fe (53 ppm), Ni (3 ppm) – во Вьетнамском кофе, Rb – в кофе из Индонезии (82 ppm) и из Танзании (67 ppm). Использование результатов анализа для Fe, Mn, Ni, Rb, Sr и Ba позволило успешно определять страну-производителя, где выращивалось конкретное кофе. Установлено, что обжаривание не влияет на содержание аналитов в кофе.

Таблица 2

Концентрации отдельных элементов в кофейных зёрнах в зависимости от страны выращивания, ppm [88]

Table 2

Concentration of some elements in coffee beans, depending on the country of origin, ppm [88]

Элемент	Концентрация ¹					
Mn	39.7 ± 4.9	47.1 ± 8.5	29.3 ± 2.3	34.6 ± 20.1	37.5 ± 4.8	39.7 ± 10.1
Fe	35.5 ± 3.8	30.7 ± 1.4	52.9 ± 13.2	32.8 ± 3.5	28.3 ± 2.7	29.7 ± 1.5
Ni	- ²	0.5 ± 0.3 ³	3.5 ± 0.9	-	-	-
Rb	22.2 ± 5.7	23.5 ± 7.4	42.7 ± 13.8	82.5 ± 13.4	67.2 ± 9.5	37.7 ± 7.7
Sr	3.4 ± 0.7	11.8 ± 8.3	3.3 ± 0.7	5.7 ± 1.1	6.4 ± 2.9	6.6 ± 1.8
Ba	3.1 ± 1.0	8.6 ± 3.8	2.3 ± 1.4 ⁴	4.3 ± 2.8	7.7 ± 4.1	6.3 ± 2.3
n ⁵	17	17	17	10	7	7
Страна выращивания	Бразилия	Колумбия	Вьетнам	Индонезия	Танзания	Гватемала

Примечание: 1 – концентрация, ppm: среднее ± стандартное отклонение; 2 – нет данных; 3 – $n=10$; 4 – $n=15$; 5 – n – число проб.

R. Debastiani и др. [89] применили вариант РФА с возбуждением протонами для исследования элементного состава упакованных жареных кофейных зёрен и упакованного жареного молотого кофе. Сравнивали также химический состав упакованного жареного молотого кофе и состав аналогично обжаренных кофейных зёрен, измельчённых непосредственно перед проведением анализа. Измерения выполнялись в Институте физики Федерального университета Риу-Гранди-ду-Сул (Бразилия, Лаборатория ионной имплантации). Использовали пучок протонов с энергией 2 МэВ (вариант РФА с протонным возбуждением – PIXE) и Si(Li)-детектор с энергетическим разрешением 160 эВ для излучения с энергией 5,9 кэВ. Содержания C, O и N измерены методом Резерфордского обратного рассеяния (RBS). Полученные при этом результаты показали, что матрица кофейных зёрен состоит в основном из углерода, за которым следуют кислород и азот. Результаты PIXE для жареного молотого кофе и жареных кофейных зёрен показали, что K и Mg являются элементами с самой высокой концентрацией, Zn и Sr представляют собой микроэлементы. Сравнение этих двух типов кофе показало, что содержания некоторых элементов, в частности Mg, Cl, Ca, Fe, Zn и Rb, статистически различны. Чёткой картины происхождения таких различий не выявлено, из-за этого корреляция между этими различиями и качеством конечного напитка не установлена. Авторы отмечают возможность влияния таких факторов, как обработка, пренебрежение тщательным отбором зёрен во время уборки урожая, приводящее к включению веточек и дефектных бобов в процессы обжарки и измельчения. Результаты авторов для хлора показали, что упакованный молотый жареный кофе содержит больше этого элемента, по сравнению со свежемолотым кофе. Известно, что соединения на основе Cl, например, хлоранисолы, придают неприятные запахи напиткам, таким как вино и кофе, и эти результаты согласуются с тем фактом, что свежемолотый кофе приводит к получению

напитка лучшего качества. Зелёные и жареные зёрна имеют одинаковый химический состав, что указывает на то, что в процессе обжарки ни один из элементов, изученных в этой работе, не теряется. Все элементы, кроме Fe, имеют одинаковые концентрации в обоих видах зёрен. Распределение элементов по поверхности зёрен является равномерным, в то время как распределение внутри зёрен показывает определённые закономерности для разных элементов.

В работе M.C. Hernandez и др. [90] для определения содержаний нескольких элементов (с атомными номерами от 11 до 38: Na, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb и Sr) использовали энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (Rh-анод, кремний-дрейфовый детектор). Материал проб высушивали при комнатной температуре и прессовали таблетки. Авторы проанализировали 11 проб товарного молотого кофе и сравнили полученные данные с образцом растворимого кофе и двумя другими пробами использованного молотого кофе. Градуировку и проверку точности определения содержаний оценивали путём анализа сертифицированных CO NIST: 1547 (листья персика), 1570a (листья шпината), 1573a (листья томата) и 1571 (листья орхидеи). Как правило, измеренные содержания элементов мало отличались для всех образцов кофе и не превышали токсичных уровней. Тем не менее, различия между содержаниями элементов показаны и обсуждены.

Способы анализа

В табл. 3 представлены результаты определения содержаний ряда элементов в образцах чая, полученные при исследовании чая различного происхождения с помощью РФА. Диапазоны их изменения существенно уже, чем для горных пород. Тем не менее, вопрос учёта взаимных влияний элементов на результаты определений представляется весьма актуальным при изучении образцов чая и кофе. Так, оценки, выполненные для

Таблица 3

Содержания некоторых элементов в пробах чая (ppm) различного происхождения, полученные с помощью РФА.

Table 3

Contents of some elements in the samples of tea (ppm) of different origins, obtained by XRF

Автор	M. Mbaye	D. Raja-paksha	D. Desideri		Xie		M.J. Salvador	R. Dalipi	
Лите- ратура	[25]	[28]	[48]	[49]	[78], чёр- ный	[78], зе- лёный	[79]	[84], чёрный	[84], зе- лёный
Ti	-*	-	-	-	4-70	15-52	н/о** -10	3-30	2-19
Cr	-	-	<2-3.4	<2-4.7	-	-	н/о-0.26	н/о – 4.6	0.8-10
Mn	-	43-724	213-1228	28-730	160-1500	548-1500	-	162-1000	174-1130
Fe	1600-12200	14-234	99-617	144-993	50-1800	18-752	0.2-107	79-1140	63-1040
Co	-	-	<1-1.3	<1	-	-	н/о-0.12	-	-
Ni	-	-	1.2-8.1	1.4-4.3	2-23	5.1-8.9	0.06-3.2	1-5.3	2.7-13
Cu	100-250	12-27	15.4-30.2	4.6-12	8-40	13-20	0.2-2.7	10-56	10-17.6
Zn	130-280	20-149	20-85	15-37	20-60	30-54	н/о-4.5	25-450	29-61
Rb	50-190	11-129	2.6-71	2.7-38.2	25-150	82-130	-	23-95	14-73
Sr	20-90	2-18	12-38	3.9-17.6	3.5-24	8.4-15	-	9-45	2.6-35
Pb	20-100		0.5-4.3	0.4-2.3	0.3-8.3	0.9-4	-	0.5-1.8	0.8-3.1

Примечание: * – не определяли; ** н/о – не обнаружено.

растительных материалов в работе [62] показали существенное влияние химического состава проб для коротковолновых аналитических линий (от FeK α до SrK α). Их интенсивности при равных содержаниях определяемых элементов изменялись на 19-20 % для зерновых (рис, пшеница, рожь, горох, кукуруза, ячмень, овёс) и на 67-69 % для сена и соломы (рис, пшеница, рожь, кукуруза, ячмень, овёс, люцерна, соя, подсолнечник, вика, тимopheевка, клевер и др.). При оценке аналогичных величин для SiK α и получено 2.2 и 8.5 %. соответственно. Интенсивности NK α -линии для всех проб изменялись от 3 до 5 %.

В обзорных работах [62] и [91] отмечается преимущественное использование способов внешнего стандарта и стандарта-фона при РФА растительных материалов. Теоретические оценки, выполненные в работе [91], подтвердили в целом выводы работы [62]: взаимные влияния элементов более существенны в коротковолновой области рентгеновского спектра. Относительные стандартные отклонения (**ОСО**), характеризующие различия между содержаниями элементов, использованными при расчёте интенсивностей аналитических линий, и значениями концентраций, полученными при использовании способа внешнего стандарта, располагались в следующем порядке: Na, Mg, Al, Si < 4.2; P, S, Cl < 6.4; K, Ca < 16.6; Mn, Fe и Sr < 29-31 %. Сопоставление способов внешнего стандарта, стандарта-фона и α -коррекции с рассчитанными α -коэффициентами при рентгенофлуоресцентном определении Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe и Sr в растительных материалах, выполненное с помощью теоретических интенсивностей, показало что способ α -коррекции обеспечивает самый эффективный учёт матричных эффектов. Погрешности определения содержаний элементов с использованием такого подхода оказались на приемлемом уровне: максимальными

для Si и Mn (1.1 и 1.4 %). Для остальных элементов они оказались ещё меньше: десятые и сотые доли процента. Преимущество этого способа усиливается в условиях дефицита СО. Здесь необходимо отметить, что при использовании рассматриваемых способов учёта взаимных влияний элементов на практике величины, характеризующие погрешности, как правило, возрастают (иногда существенно) вследствие дополнительных погрешностей приготовления излучателей, измерения интенсивностей и т. д.

В табл. 4 представлены полученные нами в настоящей работе оценки изменения величин относительных удельных интенсивностей I_{rel} для аналитических линий ряда элементов, а также интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения RhK α -линии для группы исследуемых образцов. Данные приведены для образцов чая и кофе, а также для образцов растительных материалов, которые используются некоторыми авторами в качестве СО при исследовании чая и кофе. Жирным шрифтом отмечены минимальные и максимальные значения I_{rel} для данного набора образцов. Расчёты теоретических интенсивностей проводили с использованием программы, разработанной Финкельштейном А.Л. и Афониным В.П. [92]. Алгоритм, используемый в этой программе, учитывает вклад эффектов избирательного возбуждения второго и третьего порядка и дополнительный вклад рассеянного излучения атомов анализируемого образца. Для расчёта относительных интенсивностей всех аналитических линий был использован СО СГД-2, разбавленный в соотношении 19 : 1 водой (СГД^{раст}). Рассчитанные интенсивности аналитических линий были нормированы на отношение концентраций $C_{обр}/C_{СГД}^{раст}$, здесь $C_{обр}$ и $C_{СГД}^{раст}$ – концентрации определяемого элемента в исследуемом образце и образце сравнения $C_{СГД}^{раст}$, соответственно.

Таблица 4

Относительные удельные интенсивности I_{rel} для аналитических линий ряда элементов, а также интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения $RhK\alpha$ -линии для группы проб растительных материалов

Table 4

Relative specific intensities of I_{rel} for the analytical lines of some elements, as well as the intensities of coherently and incoherently scattered radiation of the $RhK\alpha$ -line for a group of samples of plant materials

Образец	SiK α	KK α	CaK α	TiK α	FeK α	NiK α	SrK α	RhK $\alpha^{кр}$	RhK $\alpha^{нкр}$
Стандарт	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Кофе молотый	1.015	0.955	0.740	0.649	0.687	0.720	0.705	0.734	0.812
Кофе instant	1.010	0.865	0.733	0.561	0.542	0.566	0.545	0.579	0.703
Корица	1.008	1.005	0.911	0.750	0.726	0.725	0.701	0.730	0.796
Чёрный перец	1.013	0.894	0.724	0.639	0.621	0.644	0.624	0.656	0.755
Куркума	1.016	0.919	0.775	0.744	0.735	0.774	0.764	0.789	0.855
Анис	1.006	0.872	0.722	0.641	0.626	0.655	0.636	0.668	0.769
Перец паприка	1.015	0.769	0.561	0.519	0.500	0.519	0.498	0.531	0.675
Рисовая мука	1.018	1.036	1.041	0.970	1.114	1.192	1.231	1.200	1.147
Пшеничная мука	1.018	1.009	0.999	1.023	1.050	1.116	1.142	1.125	1.094
Ржаная мука	1.018	0.995	0.943	0.970	0.964	1.164	1.037	1.035	1.030
Льняная мука	1.006	0.851	0.748	0.701	0.691	0.721	0.708	0.737	0.823
Овсяная мука	1.017	0.975	0.925	0.928	0.942	0.999	1.011	1.012	1.016
Ячменная мука	1.018	1.013	0.980	0.996	0.954	1.087	1.110	1.098	1.075
Гречневая мука	1.009	0.886	0.825	0.825	0.830	0.875	0.877	0.893	0.939
Черёмуховая мука	1.016	0.988	0.842	0.797	0.790	0.823	0.814	0.835	0.882
Фасоль	1.015	0.916	0.763	0.731	0.724	0.761	0.749	0.776	0.847
Лист берёзы ЛБ1*	1.011	1.028	0.984	0.923	0.929	0.972	0.979	0.984	0.989
Травяная смесь Тр1*	1.015	1.021	0.949	0.938	0.953	1.004	1.019	1.019	1.016
Чай1	1.034	0.985	0.908	0.880	0.885	0.930	0.932	0.942	0.964
Чай2	0.996	0.964	0.829	0.818	0.784	0.759	0.736	0.761	0.382

Примечание: * – лист берёзы ЛБ1 и травяная смесь Тр1 – СО (Институт геохимии СО РАН, Россия).

Из полученных данных следует, что при одинаковых содержаниях определяемых элементов относительные интенсивности аналитических линий могут отличаться в 2.5 раза. Следует отметить, что в публикациях последних лет в ряде случаев применялся способ фундаментальных параметров. Этот способ включён в программное обеспечение большинства современных рентгеновских спектрометров как больших лабораторных, так и портативных.

Vandana и др. [93] рассмотрели проблему матричных эффектов при определении К и Са в пробах рисовой рассады. Выращенные в течение месяца растения высушивали, затем измельчали в электрической мельнице. Дополнительно готовили смеси путём смешивания солей К, Са и борной кислоты. Измельчённые рисовые растения и приготовленные смеси прессовали в таблетки. Для эффективного возбуждения излучения $K\alpha$ -линий К и Са использовали вторичные мишени из Ti и $CaCO_3$ и радиоизотопный источник ^{55}Fe . Авторы применили вариант способа градуировки по Расберри и Хайнриху [41] и получили хорошее соответствие между результатами определения концентраций К и Са в пробах рисовой рассады и приготовленных образцах в пределах 10 и 12.5 %, соответственно. Это свидетельствует о возможности применения таких смесей для градуировки.

Многие авторы испытывают недостаток стандартных образцов для растительных материалов вообще и для чая и кофе в частности. В рассмотренных в настоящем обзоре публикациях чаще всего применялся стандартный образец INCT-TL-1 (чайные листья, Польша). Содержания отдельных элементов получены различными методами. В межлабораторном эксперименте участвовало 109 лабораторий из 19 стран. Это позволило сертифицировать содержания 6 основных (Mg, Al, S, K, Ca, Mn) и 26 следовых элементов (Na, Cl, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, La, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hg, Tl, Pb и Th). По 10 элементам представлена справочная информация, в их числе P, Ti и Fe. Популярен также и СО NIES CRM No. 23 Tea Leaves II (Япония) [94]. В аттестационных исследованиях приняли участие 19 лабораторий. Содержания 9 элементов (Mg, P, K, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr) были сертифицированы, а для 5 (Na, Al, S, Cs, Ba) приведены справочные данные. Отмечено использование СО чая GBW 08505, Китай [77]. В этом СО сертифицированы содержания следующих 14 элементов: P, S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Ba, Pb). К сожалению, авторы работы [82] не привели информации об используемом СО чая.

В большинстве работ авторы используют для градуировки методик СО растительных материалов, которые в некоторых случаях существенно

отличаются по химическому составу от чая и кофе. Это приемлемо в случае использования РФА с ПВО, а также при определении содержаний таких элементов, как Na, Mg, Al, Si, P и S. Однако это может приводить к большим погрешностям при определении содержаний элементов с аналитическими линиями в коротковолновой области рентгеновского спектра. Полученные оценки взаимных влияний элементов позволяют нам сделать вывод о том, что применение СО, отличающихся по происхождению от исследуемых видов растений, может обеспечить приемлемые результаты определения содержаний элементов только при корректном учёте взаимных влияний элементов и тщательном выполнении операций по подготовке проб к анализу.

Заключение

Представленный обзор показал, что метод РФА часто используют для определения как основных, так и микроэлементов в чае и кофе, поскольку он обладает некоторыми преимуществами по сравнению с традиционными аналитическими методами, в которых применяется предварительная подготовка материала проб к анализу, что может вносить весомый вклад в суммарную погрешность измерения. На результат определения оказывают влияние используемая посуда для измельчения и приготовления материала, вода и время заваривания, способ высушивания. Химический состав исследуемых проб зависит от степени ферментации и сорта материала, времени сбора урожая и химического состава почвы, на которой произрастало растение. Стоит отметить, что ограниченность набора стандартных образцов затрудняет получение точных результатов, поэтому желательно применение дополнительных аналитических методов для контроля правильности результатов определения. Исследования ряда авторов, применявших рентгеновские спектрометры разных типов показали перспективы применения для этой цели РФА.

Исследователям предстоит выполнить большой объём работы, чтобы оценить содержания различных элементов в отдельных сортах чая и кофе, выявить зависимость их химического состава от воздействия природных факторов и понять механизмы влияния отдельных факторов на жизнедеятельность человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ биологических материалов // Вестн. ИБ Коми НЦ УрО РАН. 2000. Т. 28, № 2. С. 14-16.
2. Revenko A.G. X-Ray fluorescence analysis of biological samples // Proc. 5th Int. Conf. on Contemporary Physics. Ulaanbaatar: University Press, 2013. P. 175-197.
3. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2017. V. 32. P. 432-476.
4. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. P. 338-382.
5. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of food products: its present and future // Abstr. Eur. Conf. on X-Ray Spectrom., Bologna, Italy. 2014. P. 82.
6. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентный анализ продуктов питания // Тез. докл. VIII Всерос. конф. по рентгеноспект. анал., Иркутск: ИргТУ, 2014. С. 107.
7. Sharangi A.B. Medicinal and therapeutic potentialities of tea (*Camellia sinensis* L.) – A review // Food Res. Int. 2009. V. 42. P. 529-535.
8. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Химический состав чая и его влияние на здоровье человека. М.: Транслит, 2010. 160 с.
9. Haswell S.J., Walmsley A.D. Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 131-134.
10. Fast method for multielemental analysis of plants and discrimination according to the anatomical part by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / I. De La Calle [et al.] // Food Chem. 2013. V. 138. P. 234-241.
11. Total reflection X-ray fluorescence as a tool for food screening / L. Borgese [et al.] // Spectrochim. Acta, Part B. 2015. V. 113. P. 1-15.
12. Pashkova G.V., Revenko A.G. A Review of Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry to Water Analysis // Appl. Spectrosc. Rev. 2015. V. 50, No. 6. P. 443-473.
13. 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.
14. Pashkova G.V. X-ray fluorescence determination of element contents in milk and dairy products // Food Anal. Methods. 2009. V. 2. P. 303-310.
15. Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нём продуктов // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, №1. С. 4-15.
16. X-ray fluorescence analysis of milk and dairy products: A review / G.V. Pashkova [et al.] // Tr. in Anal. Chem. 2018. V. 106. P. 183-189.
17. Use of Field-Portable XRF Analyzers for Rapid Screening of Toxic Elements in FDA-Regulated Products / P.T. Palmer [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2009. V. 57. P. 2605-2613.
18. Krivan V., Barth P., Morales A.F. Multielement analysis of green coffee and its possible use for the determination of origin // Mikrochim. Acta. 1993. V. 110, P. 217-236.
19. Preliminary study using trace element concentrations and chemometrics approach to determine the geographical origin of tea / A. Marcos [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 521-525.
20. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content / P. Fernandez-Caceres [et al.] // J. Agric Food Chem. 2001. V. 49. P. 4775-4779.
21. Haytowitz D.B., Pehrsson P.R., Holden J.M. The Identification of Key Foods for Food Composition Research // J. Food Comp. Anal. 2002. V. 15, Is. 2. P. 183-194.
22. Kelly S., Heaton K., Hoogewerff J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis // Tr. in Food Sci. Technol. 2005. V. 16, Is. 12. P. 555-567.
23. Gonzalez A., Armenta S., de la Guardia M. Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination

- of foods with Protected Designation of Origin // Tr. in Anal. Chem. 2009. V. 28, № 11. P. 1295-1311.
24. Drivelos S.A., Georgiou C.A. Multi-element and multi-isotope ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union // Tr. in Anal. Chem. 2012. V. 40. P. 38-51.
 25. Classification of tea consumed in Senegal using XRF techniques and chemometric based on their country of origin / M. Mbaye [et al.] // Afr. J. Agric. Res. 2013. V. 8, № 44. P. 5522-5529.
 26. Cruz R., Morais S., Casal S. Mineral Composition Variability of Coffees: A Result of Processing and Production // Processing and Impact on Active Components in Food / Ed. V. Preedy. Academic Press. 2014. P. 549-558.
 27. Armenta S., de la Guardia M. Analytical Approaches for the Evaluation of Food Protected Designation of Origin // Advances in Food Traceability Techniques and Technologies. Improving quality throughout the food chain / Eds. M. Espinera and F. Santaclara. Woodhead Publ. 2016. P. 275-301.
 28. XRF to support food traceability studies: Classification of Sri Lankan tea based on their region of origin / D. Rajapaksha [et al.] // X-Ray Spectrom. 2017. V. 46, № 4. P. 220-224.
 29. Development of a methodology for Ca, Fe, K, Mg, Mn, and Zn quantification in teas using X-ray spectroscopy and multivariate calibration / F.M.V. Pereira [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. P. 5723-5730.
 30. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // Spectrochim. Acta, Part B. 2007. V. 62, № 7. P. 567-576.
 31. Tsuji K., Injuk J., Van Grieken R. X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. Chichester: John Wiley & Sons Inc. 2004. 603 p.
 32. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Ed. by B. Beckhoff [et al.]. Berlin/Heidelberg: Springer, 2006. 863 p.
 33. 2017 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications / M. West [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2017. V. 32. P. 1629-1649.
 34. 2018 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications / C. Vanhoof [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. P. 1413-1431.
 35. Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications / N. Szoboszlai [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 633. P. 1-18.
 36. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 42-64.
 37. Алов Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (Обзор) // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 1. С. 4-14.
 38. Klockenkemper R., von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods. N.J.: John Wiley & Sons Inc., 2015. 519 p.
 39. Kawai J. Total Reflection X-Ray Fluorescence // Compendium of Surface and Interface Analysis / The Surface Science Society of Japan (eds). Springer, Singapore. 2018. P. 763-768.
 40. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation / J. Heckel [et al.] // X-Ray Spectrom. 1991. V. 20, No. 6. P. 287-292.
 41. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
 42. Рентгенофлуоресцентное определение Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce в горных породах на энергодисперсионном спектрометре с поляризатором / А.Г. Ревенко [и др.] // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 400-407.
 43. Толоконников И.А. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор состава вещества РЕСПЕКТ // Атомная энергия. 2003. Т. 95, Вып. 1. С. 69-70.
 44. Толоконников И.А. Методы повышения чувствительности энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа и их аппаратная реализация: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 25.00.10. М., 2005. 44 с.
 45. Zhan X. Application of polarized EDXRF in geochemical sample analysis and comparison with WDXRF // X-Ray Spectrom. 2005. V. 34, No. 3. P. 207-212.
 46. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies / E. Margui [et al.] // X-Ray Spectrom. 2006. V. 35, No. 3. P. 169-177.
 47. Gunes A., Inal A., Kadioglu Y.K. Determination of mineral element concentrations in wheat, sunflower, chickpea and lentil cultivars in response to P fertilization by polarized energy dispersive X-ray fluorescence // X-Ray Spectrom. 2009. V. 38, № 5. P. 451-462.
 48. Polarized X-ray fluorescence spectrometer (EDPXRF) for the determination of essential and non-essential elements in tea / D. Desideri [et al.] // Microchem. J. 2011. V. 98. P. 186-189.
 49. Determination of essential and non-essential elements in herbal tea and camomile by polarised X-rays fluorescence spectrometer (EDPXRF) / D. Desideri [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. V. 290. P. 391-396.
 50. Determination of Pb, As, Cd and trace elements in polluted soils near a lead-zinc mine using polarized X-ray fluorescence spectrometry and the characteristics of the elemental distribution in the area / L. Luo [et al.] // X-Ray Spectrom. 2012. V. 41, No. 3. P. 133-143.
 51. Zhalsaraev B.Zh. Development of polarized-beam and direct-excitation X-ray spectrometers // Proc. Conf. on X-Ray Analysis. Ulaanbaatar: University Press, 2012. P. 111-123.
 52. Zhalsaraev B.Zh. Comparison of polarized-beam X-ray spectrometers // Proc. Conf. on X-Ray Analysis. Ulaanbaatar: University Press, 2012. P. 124-129.
 53. Polarized-Beam High-Energy EDXRF in Geological Samples / U. Cevik [et al.] // Spectrosc. Lett. 2013. V. 46. P. 36-46.
 54. Application of high-energy polarized energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry to the determination of trace levels of As, Hg, and Pb in certifiable color additives / N.M. Hepp [et al.] // X-Ray Spectrom. 2016. V. 45, No. 6. P. 330-338.
 55. Jayasekera R., Freitas M.C., Araujo M.F. Bulk and trace elements analysis of spices: the applicability of k_0 -standardization and energy dispersive X-ray fluorescence // J. Trace Elem. Med. Biol. 2004. V. 17(4). P. 221-228.
 56. Daily bioaccessible levels of selected essential but toxic heavy metals from the consumption of non-dietary food sources / T. Tongesayi [et al.] // Food Chem. Toxicology. 2013. V. 62. P. 142-147.
 57. Portable x-ray fluorescence for assessing trace elements in rice and rice products: Comparison with inductively coupled plasma-mass spectrometry / D.E.B. Fleming [et al.] // Appl. Rad. and Isot. 2015. V. 104. P. 217-223.
 58. Towett E.K., Shepherd K.D., Drake B.L. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: quantification under different analytical parameters // X-Ray Spectrom. 2016. V. 45, № 2. P. 117-124.
 59. EDXRF for elemental determination of nanoparticle-related agricultural samples / E. de Almeida [et al.] // X-Ray Spectrom. 2019. V. 48, № 2. P. 151-161.

60. Ревенко А.Г. Подготовка проб природных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по энергии // Завод. лаборатория. 1994. Т. 60, № 11. С. 16-29.
61. Multi-Element Analysis of Plants by WDXRF Using the Scattered Radiation Correction Method / S. Garivait [et al.] // X-Ray Spectrom. 1997. V. 26, № 5. P. 257-264.
62. Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 4. С. 316-328.
63. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н. Состояние и проблемы рентгенофлуоресцентного анализа растительных материалов // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, № 3. С. 211-226.
64. Marguí E., Hidalgo M., Queralt I. Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks // Spectrochim. Acta, Part B. 2005. V. 60. P. 1363-1372.
65. Marguí E., Van Grieken R. Sample Preparation for X-Ray Fluorescence Analysis // Encyclopedia of Analytical Chemistry. J. Wiley & Sons, Ltd. 2009. P. 1-20.
66. Marguí E., Queralt I., Van Grieken R. Sample Preparation for X-Ray Fluorescence Analysis // Encyclopedia of Analytical Chemistry. J. Wiley & Sons, Ltd. 2016. P. 1-25.
67. Sample preparation. Review / Y. Chen [et al.] // J. of Chromatography. A. 2008. V. 1184. P. 191-219.
68. Гуничева Т.Н., Чупарина Е.В. Эффект старения излучателей стандартных образцов при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 5. С. 557-565.
69. Quantitative determination of metals in radish using x-ray fluorescence spectrometry / M.J. Anjos [et al.] // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31, № 2. P. 120-123.
70. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques / I. Queralt [et al.] // X-Ray Spectrom. 2005. V. 34, № 3. P. 213-217.
71. Определение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения распределений химических элементов в разных частях растений (на примере топинамбура) / Е.В. Чупарина [и др.] // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 4. С. 405-409.
72. Чупарина Е.В., Мартынов А.М. Применение неструктурного РФА для определения элементного состава лекарственных растений // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 399-405.
73. Effects of different drying processes on the concentrations of metals and metalloids in plant materials / H.M. Anawar [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. V. 289. P. 29-34.
74. Kuehner E.C., Pella P.A. Energy-Dispersive X-ray Spectrometric Analysis of NBS Standard Reference Material 1571 Orchard Leaves After Oxidation and Borate Fusion // Appl. Spectr. 1979. V. 33(6). P. 632-634.
75. Ревенко А.Г., Суворова Д.С., Худоногова Е.В. Исследование возможности применения фильтров при рентгенофлуоресцентном анализе в длинноволновой области // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 2. С. 117-127.
76. Sahin Y., Nas S., Gokalp H.Y. Effect of shooting period, region of growth and processing method on the Fe and Mn content of tea determined by X-ray fluorescence // Int. J. Food Sci. Technol. 1991. V. 26. P. 485-492.
77. Nas S., Gokalp H.Y., Sahin Y. K and Ca content of fresh green tea, black tea, and tea residue determined by X-ray fluorescence analysis // Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1993. Bd. 196. P. 32-37.
78. Multielement analysis of Chinese tea (*Camellia sinensis*) by total-reflection X-ray fluorescence / M. Xie [et al.] // Z. Lebensm. Unters. Forsch. A. 1998. Bd. 207. P. 31-38.
79. Quality control of commercial tea by X-ray fluorescence / M.J. Salvador [et al.] // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31, No. 2. P. 141-144.
80. Брытов И.А., Плотников Р.И., Речинский А.А. Идентификация материалов по рентгеновским спектрам // Завод. лаборатория. 2005. Т. 71, № 7. С. 11-17.
81. Tanizawa Y., Abe T., Yamada K. Black tea stain formed on the surface of teacups and pots. Part 1 – Study on the chemical composition and structure // Food Chem. 2007. V. 103, Is.1. P. 1-7.
82. Determination of elemental variations in tea leaves (*Camellia sinensis* L.) in different harvest time by WDXRF spectrometry / S. Ercils [et al.] // Asian J. of Chem. 2009. V. 21, Is. 2. P. 1313-1317.
83. Li X., Yu Z. Determination of selenium in biological samples with an energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer // Appl. Radiat. and Isot. 2016. V. 111. P. 45-49.
84. Elemental analysis of teas, herbs and their infusions by means of total reflection X-ray fluorescence / R. Dalipi [et al.] // J. of Food Comp. and Anal. 2018. Vol. 67. P. 128-134.
85. Optimization of XRFs for the analysis of toxic elements and heavy metals in coffee products / I. Orlic [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1986. V. 102, № 1. P. 203-211.
86. Ninomiya T. X-Ray Spectrometry in Forensic Research // X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances / eds. K. Tsuji et al. John & Wiley. 2004. P. 553-567.
87. The effect of beverage preparation method on aluminium content in coffee infusions / A. Frankova [et al.] // J. Inorg. Biochem. 2009. V. 103. P. 1480-1485.
88. Determination of Trace Elements in Coffee Beans by XRF Spectrometer Equipped with Polarization Optics and Its Application to Identification of Their Production Area / T. Akamine [et al.] // Bunseki Kagaku. 2010. V. 59, № 10. P. 863-871. (in Japanese, with English abstract).
89. Ion beam analysis of ground coffee and roasted coffee beans / R. Debastiani [et al.] // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2014. V. 318. P. 202-206.
90. X-ray fluorescence analysis of ground coffee / M.C. Hernandez [et al.] // J. Nucl. Phys. Mater. Sci. Rad. Appl. 2017. V. 5, № 1. P. 25-34.
91. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н. Оценка эффективности учета матричных эффектов способами, используемыми при прямом РФА растений // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, № 2. С. 152-159.
92. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчёт интенсивности рентгеновской флуоресценции // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука. 1986. С. 5-11.
93. Vandana, Mittal R. Matrix effects during potassium and calcium determinations in rice saplings using X-ray spectrometry // Appl. Rad. and Isot. 2001. V. 54(3). P. 377-382.
94. Characterization of NIES CRM No. 23 Tea Leaves II for the determination of multielements / I. Mori [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 397. P. 463-470.

REFERENCES

1. Revenko A.G. [X-Ray fluorescence analysis of biological samples]. *Vestnik Insituta biologii Komi NC Uro RAN* [Annals of IB Komi SC UB RAS], 2000, vol. 28, no. 2, pp. 14-16 (in Russian).
2. Revenko A.G. X-Ray fluorescence analysis of biological samples. Proc. 5th Int. Conf. on Contemp. Phys. Ulaanbaatar: University Press, 2013, pp. 175-197.

3. Taylor A., Barlow N., Day M.P., Hill S., Patriarca M., White M. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, vol. 32, pp. 432-476. doi: 10.1039/c7ja90005h.
4. Taylor A., Barlow N., Day M.P., Hill S., Martin N., Patriarca M. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, vol. 33, pp. 338-382. doi: 10.1039/c8ja90005a.
5. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of food products: its present and future. Abstr. Eur. Conf. on X-Ray Spectrom. Bologna, 2014. P. 82.
6. Revenko A.G., Khudonogova E.V. [X-ray fluorescence analysis of food]. Tezisy dokladov 8 Vserossiiskoi konferentsii po rentgenospektral'nomu analizu [Proc. 8th All-Russian Conf. on XRF]. Irkutsk, 2014. P. 107 (in Russian).
7. Sharangi A.B. Medicinal and therapeutic potentialities of tea (*Camellia sinensis* L.) – A review. *Food Res. Int.*, 2009, vol. 42, pp. 529-535. doi: 10.1016/j.foodres.2009.01.007.
8. Iashin I.A., Iashin A.Ia. Khimicheskii sostav chaia i ego vliianie na zdorov'e cheloveka [The chemical composition of tea and its effect in human health]. Moscow, TransLit Publ., 2010. 160 p. (in Russian).
9. Haswell S.J., Walmsley A.D. Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, vol. 13, pp. 131-134. doi: 10.1039/A705317G.
10. De La Calle I., Costas M., Cabaleiro N., Lavilla I., Bendicho C. Fast method for multielemental analysis of plants and discrimination according to the anatomical part by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Food Chem.*, 2013, vol. 138, pp. 234-241.
11. Borgese L., Bilo F., Dalipi R., Bontempi E., Depero L.E. Total reflection X-ray fluorescence as a tool for food screening. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 113, pp. 1-15. doi: 10.1016/j.sab.2015.08.001.
12. Pashkova G.V., Revenko A.G. A Review of Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry to Water Analysis. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2015, vol. 50, no. 6, pp. 443-473. doi: 10.1080/05704928.2015.1010205.
13. Pashkova G.V., Gunicheva T.N. [Determination of major and trace elements in milk powders powder by X-ray fluorescence spectrometry]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2006, vol. 10, no. 3-4, pp. 313-320 (in Russian).
14. Pashkova G.V. X-ray fluorescence determination of element contents in milk and dairy products. *Food Anal. Methods*, 2009, vol. 2, pp. 303-310. doi: 10.1007/s12161-009-9080-5.
15. Pashkova G.V. [X-ray fluorescence analysis of milk and milk-based products]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2010, vol. 14, no. 1, pp. 4-15 (in Russian).
16. Pashkova G.V., Smagunova A.N., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence analysis of milk and dairy products: A review // *Tr. in Anal. Chem.* 2018, vol. 106, pp. 183-189. doi: 10.1016/j.trac.2018.06.014.
17. Palmer P.T., Jacobs R., Baker P.E., Ferguson K., Webber S. Use of Field-Portable XRF Analyzers for Rapid Screening of Toxic Elements in FDA-Regulated Products. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, vol. 57, pp. 2605-2613. doi: 10.1021/jf803285h.
18. Krivan V., Barth P., Morales A.F. Multielement analysis of green coffee and its possible use for the determination of origin. *Mikrochim. Acta*, 1993, vol. 110, pp. 217-236. doi: 10.1007/bf01245106.
19. Marcos A., Fisher A., Rea G., Hill S.J. Preliminary study using trace element concentrations and chemometrics approach to determine the geographical origin of tea. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, vol. 13, pp. 521-525. doi: 10.1039/A708658J.
20. Fernandez-Caceres P., Martin M.J., Pablos M., Gonzalez A.G. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, vol. 49, pp. 4775-4779. doi: 10.1016/j.sab.2018.04.013.
21. Haytowitz D.B., Pehrsson P.R., Holden J.M. The Identification of Key Foods for Food Composition Research. *J. Food Compos. Anal.*, 2002, vol. 15, pp. 183-194. doi: 10.1006/jfca.2001.1046.
22. Kelly S., Heaton K., Hoogewerff J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Tr. in Food Sci. Technol.*, 2005, vol. 16, is.12, pp. 555-567. doi: 10.1016/j.tifs.2005.08.008.
23. Gonzalez A., Armenta S., de la Guardia M. Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin. *Tr. in Anal. Chem.*, 2009, vol. 28, no. 11, pp. 1295-1311. doi: 10.1016/j.trac.2009.08.001.
24. Drivelos S.A., Georgiou C.A. Multi-element and multi-isotope ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *Tr. in Anal. Chem.*, 2012, vol. 40, pp. 38-51. doi: 10.1016/j.trac.2012.03.013.
25. Mbaye M., Traoré A., Ndao A.S., Wagué A. Classification of tea consumed in Senegal using XRF techniques and chemometric based on their country of origin. *Afr. J. Agric. Res.*, 2013, vol. 8, no. 44, pp. 5522-5529. doi: 10.5897/ajar2013.7512.
26. Cruz R., Morais S., Casal S. Mineral Composition Variability of Coffees: A Result of Processing and Production. *Processing and Impact on Active Components in Food*. Academic Press, 2014. pp. 549-558.
27. Armenta S., de la Guardia M. Analytical Approaches for the Evaluation of Food Protected Designation of Origin. *Advances in Food Traceability Techniques and Technologies. Improving Quality Throughout the Food Chain*. Woodhead Publ., 2016, pp. 275-301.
28. Rajapaksha D., Waduge V., Padilla-Alvarez R., Kalpage M., Rathnayake R.M.N.P., Migliori A., Frew R., Abeyasinghe S., Abrahime A., Amarakoon T. XRF to support food traceability studies: Classification of Sri Lankan tea based on their region of origin. *X-Ray Spectrom.*, 2017, vol. 46, no. 4, pp. 220-224. doi: 10.1366/0003702794925165.
29. Pereira F.M.V., Pereira-Filho E.R., Rodrigues E., Bueno M.I.M.S. Development of a methodology for Ca, Fe, K, Mg, Mn, and Zn quantification in teas using X-ray spectroscopy and multivariate calibration. *J. Agric. Food Chem.*, 2006, vol. 54, pp. 5723-5730. doi: 10.1021/jf0603782.
30. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, vol. 62, no. 7, pp. 567-576. doi: 10.1016/j.sab.2007.04.019.
31. Tsuji K., Injuk J., Van Grieken R. X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. Chichester, John Wiley & Sons Inc., 2004. 603 p.
32. Beckhoff B., Kanngiesser B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Berlin/Heidelberg, Springer, 2006. 863 p.
33. West M., Ellis A.T., Strelly Ch., Vanhoof Ch., Wobrauschek P. 2017 atomic spectrometry update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, vol. 32, pp. 1629-1649. doi: 10.1039/c7ja90035j.
34. Vanhoof Ch., Bacon J.R., Ellis A.T., Vincze L., Wobrauschek P. 2018 atomic spectrometry update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. *J.*

Anal. At. Spectrom., 2018, vol. 33, pp 1413-1431. doi: 10.1039/c8ja90030b.

35. Szoboszlai N., Polgari Z., Mihucz V.G., Zaray G. Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications. *Anal. Chim. Acta*, 2009, vol. 633, pp. 1-18. doi: 10.1016/j.aca.2008.11.009
36. Revenko A.G. [The special features of analytical techniques for geological samples using TXRF spectrometers]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2010, vol. 14, no. 2, pp. 42-64 (in Russian).
37. Alov N.V. [X-ray fluorescence analysis with total external reflection: physical foundations and analytical application (review)]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov*. [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2010, vol. 76, no. 1. pp. 4-14.
38. Klockenkemper R., von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods. New Jersey, John Wiley & Sons, 2015. 519 p.
39. Kawai J. Total Reflection X-Ray Fluorescence. Compendium of Surface and Interface Analysis: The Surface Science Society of Japan eds., Springer, 2018, pp. 763-768. doi: 10.1007/978-981-10-6156-1_122.
40. Heckel J., Brumme M., Weinert A., Irmer K. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation. *X-Ray Spectrom.*, 1991, vol. 20, no. 6, pp. 287-292. doi: 10.1002/xrs.1300200608
41. Revenko A.G. *Rentgenospektralnyi fluorestsentyi analiz prirodnikh materialov* [X-ray Spectral Fluorescence Analysis of Natural Materials]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1994. 264 p. (in Russian).
42. Revenko A.G., Revenko V.A., Khudonogova E.V., Zhalsaraev B.Zh. X-ray fluorescence determination Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce in rocks using an energy dispersive spectrometer with the a polarizer. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2002, vol. 6, no. 4, pp. 400-407 (in Russian).
43. Tolokonnikov I.A. [Energy dispersive X-ray fluorescent analyzer of the composition of matter RESPECT]. *Atomnaya energiya* [J. Atomic Energy], 2003, vol. 95, is. 1, pp. 69-70.
44. Tolokonnikov I.A. *Metody povysheniia chuvstvitel'nosti energodispersionnogo rentgenofluorescentnogo analiza i ikh apparatnaya realizatsiia*. Avtoref. diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Methods for increasing the sensitivity of energy dispersive X-ray fluorescence analysis and their instrumentation implementation. Extended abstr. of Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2005. 44 p. (in Russian).
45. Zhan X. Application of polarized EDXRF in geochemical sample analysis and comparison with WDXRF. *X-Ray Spectrom.*, 2005, vol. 34, no. 3, pp. 207-212. doi: 10.1002/xrs.794.
46. Margui E., Padilla R., Hidalgo M., Queralt I., Van Grieken R. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies. *X-Ray Spectrom.*, 2006, vol. 35, no. 3, pp. 169-177. doi: 10.1002/xrs.890.
47. Gunes A., Inal A., Kadioglu Y.K. Determination of mineral element concentrations in wheat, sunflower, chickpea and lentil cultivars in response to P fertilization by polarized energy dispersive X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrom.*, 2009, vol. 38, no. 5, pp. 451-462. doi: 10.1002/xrs.1186.
48. Desideri D., Meli M.A., Roselli C., Feduzi L. Polarized X-ray fluorescence spectrometer (EDPXRF) for the determination of essential and non-essential elements in tea. *Microchem. J.*, 2011, vol. 98, pp. 186-189. doi:10.1016/j.microc.2011.01.008.
49. Desideri D., Meli M.A., Roselli C., Feduzi L. Determination of essential and non-essential elements in herbal tea and camomile by polarised X-rays fluorescence spectrometer (EDPXRF). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2011, vol. 290, pp. 391-396. doi:10.1007/s10967-011-1221-9.
50. Luo L., Chu B., Li Y., Xu T., Wang X., Yuan J., Sun J., Liu Y., Bo Y., Zhan X., Wang S., Tang L. Determination of Pb, As, Cd and trace elements in polluted soils near a lead-zinc mine using polarized X-ray fluorescence spectrometry and the characteristics of the elemental distribution in the area. *X-Ray Spectrom.*, 2012, vol. 41, no. 3, pp. 133-143. doi: 10.1002/xrs.2364.
51. Zhalsaraev B.Zh. Development of polarized-beam and direct-excitation X-ray spectrometers. Proc. Conf. on X-Ray Analysis. Ulaanbaatar, 2012. pp. 111-123.
52. Zhalsaraev B.Zh. Comparison of polarized-beam X-ray spectrometers. Proc. Conf. on X-Ray Analysis. Ulaanbaatar, 2012. pp. 124-129.
53. Cevik U., Akbulut S., Makarovska Ya., Van Grieken R. Polarized-Beam High-Energy EDXRF in Geological Samples. *Spectrosc. Lett.*, 2013, vol. 46, pp. 36-46. doi: 10.1080/00387010.2012.661015.
54. Hepp N.M., James I.C. Application of high-energy polarized energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry to the determination of trace levels of As, Hg, and Pb in certifiable color additives. *X-Ray Spectrom.*, 2016, vol. 45, no. 6, pp. 330-338. doi: 10.1002/xrs.2709.
55. Jayasekera R., Freitas M.C., Araujo M.F. Bulk and trace elements analysis of spices: the applicability of k_0 -standardization and energy dispersive X-ray fluorescence. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 2004, vol. 17(4), pp. 221-228. doi: 10.1016/s0946-672x(04)80022-1.
56. Tongesay T., Fedick P., Lechner L., Brock Ch., Le Beau A., Bray Ch. Daily bioaccessible levels of selected essential but toxic heavy metals from the consumption of non-dietary food sources. *Food Chem. Toxicology*, 2013, vol. 62, pp. 142-147. doi: 10.1016/j.fct.2013.08.052.
57. Fleming D.E.B., Foran K.A., Kim J.S., Guernsey J.R. Portable x-ray fluorescence for assessing trace elements in rice and rice products: Comparison with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Rad. and Isot.*, 2015, vol. 104, pp. 217-223. doi: 10.1016/j.apradiso.2015.07.014.
58. Towett E.K., Shepherd K.D., Drake B.L. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: quantification under different analytical parameters. *X-Ray Spectrom.*, 2016, vol. 45, no. 2, pp. 117-124. doi: 10.1002/xrs.2678
59. de Almeida E., Duran N.M., Gomes M.H.F., Savassa S.M., da Cruz T.N.M., Migliavacca R.A., de Carvalho H.W.P. EDXRF for elemental determination of nanoparticle-related agricultural samples. *X-Ray Spectrom.*, 2019, vol. 48, no. 2, pp 151-161. doi: 10.1002/xrs.3001.
60. Revenko A.G. [Preparation of samples of natural materials for energy dispersive X-ray fluorescence analysis]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov*. [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1994, vol. 60, no. 11. pp. 16-29. (in Russian).
61. Garivait S., Quisefit J.P., de Chateaubourg P., Malingre G. Multi-Element Analysis of Plants by WDXRF Using the Scattered Radiation Correction Method. *X-Ray Spectrom.*, 1997, vol. 26, no. 5, pp. 257-264. doi: 10.1002/(sici)1097-4539(199709)26:5%3c257::aid-xrs199%3e3.0.co;2-6.
62. Revenko A.G. [Application of X-ray fluorescence analysis for plant materials and coal]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2000, vol. 4, no. 4, pp. 316-328 (in Russian).
63. Chuparina E.V., Gunicheva T.N. State and Problems of X-Ray Fluorescence Analysis of Plant Materials. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2004, vol. 8, no. 3, pp. 211-226 (in Russian).
64. Margui E., Hidalgo M., Queralt I. Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-

- ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, vol. 60, pp. 1363-1372. doi: 10.1016/j.sab.2005.08.004.
65. Marguí E., Van Grieken R. Sample Preparation for X-Ray Fluorescence Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. 2009, pp. 1-20. doi: 10.1002/9780470027318.a6806m.pub2
66. Marguí E., Queralt I., Van Grieken R. Sample Preparation for X-Ray Fluorescence Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. 2016, pp. 1-25. doi: 10.1002/9780470027318.a6806m.pub3.
67. Chen Y., Guo Z., Wang X., Qiu C. Sample preparation. Review. *J. of Chromatography A*. 2008, vol. 1184, pp. 191-219. doi: 10.1016/j.chroma.2007.10.026.
68. Gunicheva T.N., Chuparina E.V. [Effect of aging reference standard material radiators under direct X-ray fluorescence analysis of plant materials]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2002, vol. 6, no. 5, pp. 557-565 (in Russian).
69. Anjos M.J., Lopes R.T., Jesus E.F.O., Simabuco S.M., Cesareo R. Quantitative determination of metals in radish using x-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 2002, vol. 31, no. 2, pp. 120-123. doi: 10.1002/xrs.567.
70. Queralt I., Ovejero M., Carvalho M.L., Marques A.F., Llabrés J.M. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques. *X-Ray Spectrom.*, 2005, vol. 34, no. 3, pp. 213-217. doi: 10.1002/xrs.795.
71. Chuparina E.V., Gunicheva T.N., Belogolova G.A., Matushenko G.V. [Application of X-Ray Fluorescence Analysis for Studying Chemical Element Distributions in Different Plant Parts, Exemplified Artichoke]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2005, vol. 9, no. 4, pp. 405-409 (in Russian).
72. Chuparina E.V., Martynov A.M. Application of Nondestructive X-Ray Fluorescence Analysis to Determine the Element Composition of Medicinal Plants. *J. of Anal. Chem.*, 2011, vol. 66, no. 4, pp. 389-395.
73. Anawar H.M., Canha N., Freitas M.C., Santa Regina I., Garcia-Sanchez A. Effects of different drying processes on the concentrations of metals and metalloids in plant materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2011, vol. 289, pp. 29-34. doi: 10.1007/s10967-011-1051-9.
74. Kuehner E.C., Pella P.A. Energy-Dispersive X-ray Spectrometric Analysis of NBS Standard Reference Material 1571 Orchard Leaves After Oxidation and Borate Fusion. *Appl. Spectr.*, 1979, vol. 33, is. 6, pp. 632-634. doi: 10.1366/0003702794925165.
75. Revenko A.G., Suvorova D.S., Khudonogova E.V. [Investigation of filter applicability for XRF analysis in the longwave range]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2018, vol. 22, no. 2, pp. 117-127 (in Russian).
76. Sahin Y., Nas S., Gokalp H.Y. Effect of shooting period, region of growth and processing method on the Fe and Mn content of tea determined by X-ray fluorescence. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 1991, vol. 26, pp. 485-492. doi: 10.1111/j.1365-2621.1991.tb01993.x.
77. Nas S., Gokalp H.Y., Sahin Y. K and Ca content of fresh green tea, black tea, and tea residue determined by X-ray fluorescence analysis. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1993, bd. 196, pp. 32-37.
78. Xie M., von Bohlen A., Klockenkämper R., Jian X., Günther K. Multielement analysis of Chinese tea (*Camellia sinensis*) by total-reflection X-ray fluorescence. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A.*, 1998, bd. 207, pp. 31-38.
79. Salvador M.J., Lopes G.N., Filho V.F.N., Zucchi O.L.A.D. Quality control of commercial tea by X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrom.*, 2002, vol. 31, no. 2, pp. 141-144. doi: 10.1002/xrs.546.
80. Brytov I.A., Plotnikov R.I., Rechinsky A.A. [Material identification by X-ray spectra]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov*. [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2005, vol. 71, no. 7. pp.11-17.
81. Tanizawa Y., Abe T., Yamada K. Black tea stain formed on the surface of teacups and pots. Part 1 – Study on the chemical composition and structure. *Food Chem.*, 2007, vol. 103, is.1, pp. 1-7. doi: 10.1016/j.foodchem.2006.05.068.
82. Ercilsi S., Demir F., Budak G., Karabulut A. Determination of elemental variations in tea leaves (*Camellia sinensis* L.) in different harvest time by WDXRF spectrometry. *Asian J. of Chem.*, 2009, vol. 21, is. 2, pp. 1313-1317.
83. Li X., Yu Z. Determination of selenium in biological samples with an energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer. *Appl. Radiat. and Isot.* 2016, vol. 111, pp 45–49. doi: 10.1016/j.apradiso.2016.02.010.
84. Dalipi R., Borgese L., Tsuji K., Bontempi E., Depero L.E. Elemental analysis of teas, herbs and their infusions by means of total reflection X-ray fluorescence. *J. Food Compos. Anal.*, 2018, vol. 67, pp. 128–134. doi: 10.1016/j.jfca.2018.01.010.
85. Orlic I., Makanic J., Valkovic V. Optimization of XRFs for the analysis of toxic elements and heavy metals in coffee products. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1986, vol. 102, no. 1, pp. 203-211.
86. Ninomiya T. X-Ray Spectrometry in Forensic Research. *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*: eds. K. Tsuji et al., John & Wiley. 2004. pp. 553-567.
87. Frankova A., Drabek O., Havlik J., Szakova J., Vanek A. The effect of beverage preparation method on aluminium content in coffee infusions. *J. Inorg. Biochem.*, 2009, vol. 103, pp. 1480-1485. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2009.06.012.
88. Akamine T., Otaka A., Hokura A., Ito Y., Nakai I. Determination of Trace Elements in Coffee Beans by XRF Spectrometer Equipped with Polarization Optics and Its Application to Identification of Their Production Area. *Bunseki Kagaku*, 2010, vol. 59, no. 10, pp. 863-871. doi: 10.2116/bunsekikagaku.59.863.
89. Debastiani R., dos Santos C.E.I., Yoneama M.L., Amaral L., Diaslon J.F. Ion beam analysis of ground coffee and roasted coffee beans. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B*. 2014, vol. 318, pp. 202–206. doi: 10.1016/j.nimb.2013.05.105.
90. Hernandez M.C., Romero D., Torres H., Miranda J., Hernández-López A.E. X-ray fluorescence analysis of ground coffee. *J. Nucl. Phys. Mater. Sci. Rad. Appl.*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 25–34. doi: 10.15415/jnp.2017.51003.
91. Chuparina E.V., Gunicheva T.N. [The efficiency evaluation of matrix effect account by methods used under direct XRF analysis of plants]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2004, vol. 8, no. 2, pp. 152-159 (in Russian).
92. Finkel'shtein A.L., Afonin V.P. [Calculation of the intensity of X-ray fluorescence]. *Metody rentgenospektral'nogo analiza* [Methods of X-ray analysis], Novosibirsk: Nauka Publ., 1986. pp. 5-11. (in Russian).
93. Vandana, Mittal R. Matrix effects during potassium and calcium determinations in rice saplings using X-ray spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.*, 2001, vol. 54, pp. 377-382. doi: 10.1016/S0969-8043(00)00284-0.
94. Mori I., Ukachi M., Nagano K., Ito H., Yoshinaga J., Nishikawa M. Characterization of NIES CRM No. 23 Tea Leaves II for the determination of multielements. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, vol. 397, pp. 463-470. doi: 10.1007/s00216-009-3290-y.