Для цитирования: Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 2. С. 247-257
УДК 543.427.4
DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.009

Многоэлементный анализ чая методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением

*А.С. Мальцев[1,2], Д.С. Шарыкина[1], Е.В. Чупарина[3], Г.В. Пашкова[1], А.Г. Ревенко[1]

[1]Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128
[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Российская Федерация, 420012, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
[3]Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А

*Адрес для переписки: Мальцев Артем Сергеевич, E-mail: artemmaltsev1@gmail.com

Поступила в редакцию – 23 апреля 2019, после исправления – 18 мая 2019 г.

Основная цель данной работы заключалась в оценке аналитических возможностей метода рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением (РФА ПВО) при исследовании листьев чая и чайных настоев. В качестве объектов исследования использовались 19 образцов различных сортов краснодарского чая. Применены два способа пробоподготовки, заключающиеся в кислотном разложении в открытой системе и приготовлении суспензии. Результаты анализа аттестованного стандартного образца чая подтвердили возможность количественного определения следующих элементов: Mg, P, S, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba, Pb. Наилучшие результаты измерений достигнуты при использовании способа кислотного разложения пробы. Анализ суспензии может проводиться при определении таких элементов, как Ca, Ni, Cu, Zn, Br, Rb и Sr; для остальных элементов мешающим фактором количественного определения являются матричные эффекты. Установлено, что надежное определение летучих элементов, таких как Cl и Br, возможно только при анализе суспензий. Общая неопределенность измерений, включая все стадии анализа, для большинства элементов составила в среднем не более 16 %. В качестве метода анализа для сравнения полученных данных измерения образцов краснодарского чая применен рентгенофлуоресцентный метод с дисперсией по длинам волн. Сравнение проводили с применением критерия Стьюдента и оценки сходимости, на основании чего сделан вывод о хорошем согласовании данных для большинства элементов. С целью изучения растворимости различных элементов и оценки качества и безопасности чая проведен анализ настоев чая, приготовленных согласно потребительской процедуре заваривания. Полученные результаты можно использовать в лабораториях для контроля качества и оценки химического состава чая.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, РФА ПВО, ВД РФА, чай, инфузии, многоэлементный анализ.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 2, pp. 247-257
DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.009

Multielement analysis of tea by Total Reflection X-Ray Fluorescence spectrometry

*A.S. Maltsev[1, 2], D.S. Sharykina[1], E.V. Chuparina[3], G.V. Pashkova[1], A.G. Revenko[1]

[1]Institute of the Earth's Crust, SB RAS, Lermontov st., 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation
[2]Kazan National Research Technological University, Marksa st., 68, Kazan, 420012, Russian Federation
[3] Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Favorsky st., 1A, Irkutsk, 664033, Russian Federation

*Corresponding author: Artem S. Maltsev, E-mail: artemmaltsev1@gmail.com

Submitted 23 April 2019, received in revised form 18 May 2019

The main goal of this work was to assess the analytical capabilities of the of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) of tea leaves method (TXRF) in the analysis of tea leaves and their infusions. As objects of the research, 19 samples of various sorts of Krasnodar tea were used. Two techniques of sample preparation were employed based on an open vessel acid digestion and a preparation of the suspension. The results of the certified standard tea sample analysis enabled to set the option of of the quantitative determination for the following elements: Mg, P, S, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba, and Pb. The best measurement results were achieved using the acid digestion technique. The analysis of the suspension could be carried out during at the determination of elements such as Ca, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, and Sr; for other elements, matrix effects were the interfering quantification factor. It was also found that the reliable determination of volatile elements, such as Cl and Br, was possible only when analyzing suspensions. The overall measurement uncertainty, including all stages of analysis, for most of the elements averaged to no more than 16%. The wavelength dispersive X-Ray Fluorescence method was used as a comparison method for the obtained measurement data of Krasnodar tea samples. The comparison was made using the Student's *t*-test and the convergence evaluation, based on which it was concluded that the data was in the good agreement for most of the elements. In addition, the analysis of tea infusions prepared according to the consumer procedure was carried out in order to study the solubility of the various elements and assess the quality and safety of tea. The results could be used in the laboratories for the quality control and for the assessment of the chemical composition of tea.

Key words: X-ray fluorescence, TXRF, WDXRF, tea, infusion, multielement analysis

ВВЕДЕНИЕ

Чай является одним из самых популярных напитков во всем мире и известен как тонизирующий и лечебный напиток, содержащий эссенциальные (биологически значимые) для организма макро- и микроэлементы, такие как K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn [1]. Благодаря содержанию кофеина и L-теанина в чае, потребление этого напитка не только влияет на снижение психопатологических проявлений организма, но и способствует улучшению работоспособности головного мозга и развитию его познавательных функций [2]. Учитывая лечебные свойства чая, рекомендуется регулярное употребление этого напитка в качестве профилактики таких болезней как: различные формы рака, сердечно-сосудистые заболевания, астма, артрит, диабет и др. [3]. Установлено, что биологически значимые элементы, содержащиеся в чае, способны уменьшить поглощение токсичных металлов тканями внутренних органов [4].

Кроме этого, потенциально токсичные элементы могут накапливаться в продукте в процессе его выращивания, сбора и обработки [5]. Так, согласно требованиям технического регламента о безопасности пищевой продукции содержание Pb в чае не должно превышать 10 мг/кг; As и Cd – не более 1 мг/кг; Hg – не более 0.1 мг/кг [6]. Подтверждение качества и безопасности чая, и в целом пищевой продукции является важной задачей исследований.

Для анализа чая используются методы атомно-абсорбционной спектроскопии (**ААС, AAS)**, с графитовой печью **(ЭТ-ААС, ET AAS**), атомно-эмиссионной (**ИСП-АЭС, ICP-AES**) и масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (**ИСП-МС, ICP-MS**). По данным Web of Science за последние 5 лет общее количество публикаций с использованием указанных методов составило около 100 наименований. Среди методов рентгеновской флуоресценции применяются классический энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (**ЭД РФА, EDXRF**) [7–10], с поляризацией (**EDPXRF**) [11, 12], волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (**ВД РФА, WDXRF**) [13–15] и рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (**РФА ПВО, TXRF**) [16–19], подробнее в обзоре [20]. Последний метод имеет преимущество, так как при выполнении условий полного внешнего отражения матричные эффекты незначительны [21].

Метод РФА ПВО был впервые применен к анализу 39 сортов чая в 1998 г. в Китае [16]. Пределы обнаружения составляли порядка 0.1-1.0 мг/кг (спектрометр EXTRA II, Seifert, Германия). Путем анализа чайных настоев (инфузий) было изучено влияние происхождения, типа и качества образцов чая на их химический состав. Отмечено, что значения концентраций селена в образцах из одной провинции повышаются до 7.5 мг/кг, что намного выше средней концентрации (0.1 мг/кг) Se для зелёного чая Китая.

Недавние исследования по многоэлементному анализу чайных листьев и настоев [17, 18] с помощью РФА ПВО отлично демонстрируют аналитические возможности метода. Несмотря на то, что пределы обнаружения РФА ПВО в настоях (мкг/л) хуже, чем для методов ЭТ-ААС и ИСП-МС (нг/л), его отличает высокая экспрессность и экономичность. Простота использования способа внутреннего стандарта для количественной оценки данных при соблюдении критерия тонкого слоя для проб (толщиной ≤4 мкм для биологических материалов [22]) является конкурентным преимуществом в сравнении с другими аналитическими методами.

Литературный обзор способов приготовления образцов чая показал, что существует несколько способов пробоподготовки. В работах [16, 18] для приготовления чайного настоя навеску чайных листьев погружали в кипящую бидистиллированную воду и настаивали 5-10 минут. В работе [17] были изучены параметры экстракции при настаивании чая, включая время, температуру настаивания и тип используемой воды.

Для кислотного разложения чайных листьев, как и другой пищевой продукции органического происхождения, используются растворы концентрированной азотной и соляной кислоты, и пероксида водорода. Например, в работе [16] 100 мг чайных листьев разлагали добавлением 1 мл азотной кислоты и 0.25 мл соляной кислоты в закрытой системе. При отсутствии специального оборудования для закрытого разложения используют открытые системы. Согласно обзорам [23, 24] при пробоподготовке чайных листьев для спектрометрического анализа рекомендуется использование концентрированной азотной кислоты, азотной кислоты с хлорной в разных пропорциях (1 : 4, 3 : 2, 5 : 1, 7 : 8, 10 : 1, 14 : 1) и смесью азотной и соляной кислот (2 : 1, 3 : 1).

Литературных источников по методике приготовления суспензий из чайных листьев не нашлось, хотя такой подход имеет право на существование при анализе объектов органического происхождения [25, 26]. Отмечено проявление матричных эффектов при определении элементов с атомным номером $Z \leq 20$, связанных с различием поглощения органической матрицей объектов.

Детальный обзор использования РФА ПВО в качестве инструмента для анализа пищевой продукции [27] свидетельствует о высокой эффективности метода для определения широкого круга элементов. Эти исследования, как и многие другие, посвященные РФА ПВО пищевых продуктов, являются хорошей предпосылкой для использования метода в аналитических лабораториях по контролю качества на производстве.

Основная цель настоящей работы – оценка аналитических возможностей метода РФА ПВО при анализе чайных листьев и настоев с помощью разных способов пробоподготовки. Объектами исследования служили образцы нескольких сортов краснодарского чая, являющегося единственной разновидностью российского продукта, изучение химического состава которого проводится впервые. Исходя из целей, выделили следующие задачи исследования:

1. Анализ аттестованного стандартного образца чайных листьев для сравнения метрологических характеристик результатов измерений с использованием двух способов пробоподготовки: прямого анализа путем приготовления суспензии и кислотного разложения в открытой системе;
2. Определение элементного состава образцов краснодарского чая методом РФА ПВО;
3. Сравнение результатов элементного анализа, полученных методами РФА ПВО и ВД РФА;
4. Изучение перехода элементов в раствор в процессе настаивания чая (инфузии) согласно потребительской процедуре приготовления и оценка качества и безопасности чая для потребителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Девятнадцать коммерчески доступных образцов краснодарского чая были использованы для этого исследования. В табл. 1 представлены: наименование, вид, форма и сорт каждого чая в соответствии с информацией на упаковке.

Реагенты и материалы

Для метрологической оценки результатов измерений использовали аттестованный стандартный образец (**СО**) листьев чая GSV-4 (GBW07605). Вода

Таблица 1

Описание набора исследуемых образцов краснодарского чая

Table 1

Description of analyzed tea samples from Krasnodar

Код образца	Тип чая	Наименование и происхождение
A1	Чай черный гранулированный первый сорт	Азерчай, ООО “Кубань-Ти”, Краснодарский край, Белореченский район, г.Белореченск
A2	Чай черный крупнолистовой «Букет»	
A3	Чай зелёный Высший сорт, пакетированный	
A4	Чай чёрный сорт «Букет», пакетированный	
A5	Чай черный Высший сорт «Пеко»	
D1	Чай чёрный черешковый	ЗАО «Дагомысчай», Краснодарский край, г. Сочи
D2	Чай зеленый байховый «Экстра»	
D3	Чай черный байховый «Экстра»	
D4	Чай черный байховый №36	
D5	Чай черный «Экстра» пакетированный	
D6	Чай зеленый байховый пакетированный	
M1	Чай чёрный классический «Отборный» пакетированный	Мацестинская чайная фабрика, ОАО «Мацестинский чай», г.Сочи, с.Измайловка
M2	Чай зеленый классический «Отборный» пакетированный	
M3	Чай чёрный классический «Букет»	
M4	Чай зелёный классический «Букет»	
M5	Чай чёрный крупнолистовой «Казачок» первый сорт	
M6	Чай зелёный черешковый	
M7	Чай чёрный черешковый	
C1	Чай черный крупнолистовой классический	«Краснодарский с 1901 г.», г. Сочи, с. Солохаул

высокой степени очистки (18.2 MΩ) служила средой для приготовления инфузий и суспензий. Азотную кислоту особой чистоты и пероксид водорода применяли для разложения образцов чайных листьев. Стандартный раствор галлия (CertiPUR®, Merck, 1 г/л) использован для приготовления внутреннего стандарта, раствор силикона в изопропаноле (Serva GmbH & Co, Германия) – для покрытия кварцевых подложек перед нанесением проб инфузий для гидрофобизации поверхности.

Для построения градуировочных графиков и оценки правильности в методе ВД РФА использовали: китайский СО листьев чая GSV-4 (GBW07605), польский СО травосмеси INCT-MPH2, государственные СО состава листа березы ЛБ-1 (ГСО 8923-2007), луговой травосмеси Тр-1 (ГСО 8922-2007), элодеи канадской ЕК-1 (ГСО 8921-2007), комплект СБМК-02 клубней картофеля, СБМП-02 зерен пшеницы и СБМТ-02 злаковой травосмеси.

Аппаратура

Рентгеновский спектрометр с полным внешним отражением S2 PICOFOX (Bruker, Германия) укомплектован 50 Вт рентгеновской трубкой с Mo-анодом, многослойным монохроматором (Ni/C), кремний-дрейфовым детектором (SDD) площадью 30 мм^2 с энергетическим разрешением ~150 эВ. Измерения интенсивностей аналитических линий для всех элементов выполняли при напряжении на рентгеновской трубке 50 кВ и силе тока 500 мкА. Подготовленный для анализа материал наносили на подложки из кварца. Все измерения выполнены в воздушной среде.

Волнодисперсионный рентгеновский спектрометр S4 Pioneer (Bruker, Германия) оснащен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом и Be-окном толщиной 75 мкм; маской, позволяющей анализировать образцы диаметром до 34 мм. Рентгеновская трубка с Rh-анодом работала в разных режимах: для возбуждения атомов P, S, Cl и K напряжение на трубке составляло 30 кВ, сила тока 60 мА, время измерения сигнала – 20 с. Напряжение 50 кВ и силу тока 40 мА использовали при измерении интенсивностей аналитических *K*α-линий Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и *L*α для Ba. Время регистрации сигнала для Ca, Mn, Fe и Sr составляло 20 с, для Ba – 40 с и остальных элементов – 30 с. Для выделения аналитических линий отдельных элементов применили кристаллы-анализаторы: PET - P, S, Cl и LiF 200 – для остальных элементов. Все измерения выполнены в вакууме.

Пробоподготовка и анализ

5. Приготовление суспензии

Для приготовления суспензии брали навески по 20 мг предварительно высушенных (при 85 °C в течение 4 часов) и перетертых в агатовой ступке листьев чая, добавляли 2.0 мл бидистиллированной воды, внутренний стандарт Ga с конечной концентрацией в пересчете на сухой остаток 100 мг/кг и тщательно перемешивали. Далее наносили 10 мкл суспензии на кварцевую подложку, высушивали и измеряли в течение 500 с.

6. Настаивание или инфузия

Так как планировалось воспроизвести стандартную процедуру приготовления чая, указанную на упаковке, заваривание производили следующим образом: 240 мг чайных листьев помещали в специальные бюксы и заливали 30 мл бидистиллированной воды, предварительно нагретой до температуры ~90 градусов. Настаивали в течение 5-7 минут и проводили отбор 1 мл получившегося раствора. Затем добавляли 100 мкл внутреннего стандарта Ga концентрацией 100 мг/л, тщательно перемешивали, наносили 10 мкл на силиконизированную кварцевую подложку и высушивали. Время измерения одной пробы составляло 500 с.

7. Кислотное разложение

Навеску массой 10 мг предварительно измельченных и высушенных чайных листьев помещали в стеклянную пробирку, добавляли 1 мл концентрированной азотной кислоты (марки «ос.ч.») и 50 мкл пероксида водорода и нагревали на печи до полного испарения. По окончании процесса добавляли 200 мкл 10 % азотной кислоты, 20 мкл внутреннего стандарта Ga концентрацией 100 мг/л и тщательно перемешивали. 10 мкл полученного раствора наносили на кварцевую подложку, высушивали и проводили измерения в течение 500 с.

8. Приготовление излучателей для ВД РФА

Излучатели прессовали в виде таблетки на подложке из борной кислоты, используя гидравлический пресс. Для этого, около 1 г исходного порошка чайных листьев дотирали в агатовой ступке до пудрообразного состояния. Далее отбирали навеску 0.5 г, помещали ее в металлический цилиндр, материал выравнивали. Добавляли дозированное количество борной кислоты для формирования подложки, и при усилии 18 тонн прессовали таблетку-излучатель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь, был проведен анализ аттестованного СО листьев чая GSV-4 с использованием двух вариантов пробоподготовки: приготовление суспензии и кислотное разложение. На рис. 1 показаны изображения приготовленных излучателей, полученные с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX-51 в проходящем свете. Как и ожидалось, частицы излучателя, приготовленного из пробы после кислотного разложения, равномерно распределены на подложке (рис. 1, *а*). В отличие от этого, излучатель, приготовленный из суспензии,

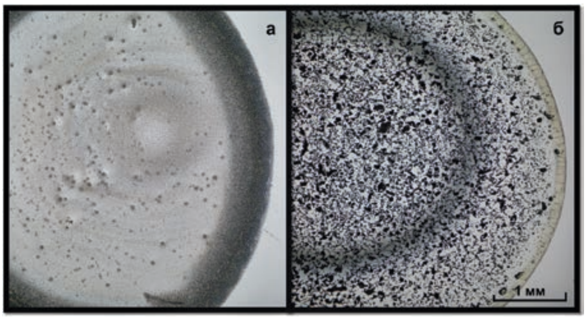

Рис. 1. Изображения, полученные с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX-51 в проходящем свете, нанесенных на кварцевые подложки проб чая после разных способов пробоподготовки: а – кислотное разложение, б – суспензия.

Fig. 1. Images obtained using the Olympus BX-51 polarized microscope in the transmitted light of tea samples deposited on the quartz substrates after the different preparation methods: а – acid decomposition, б – suspension.

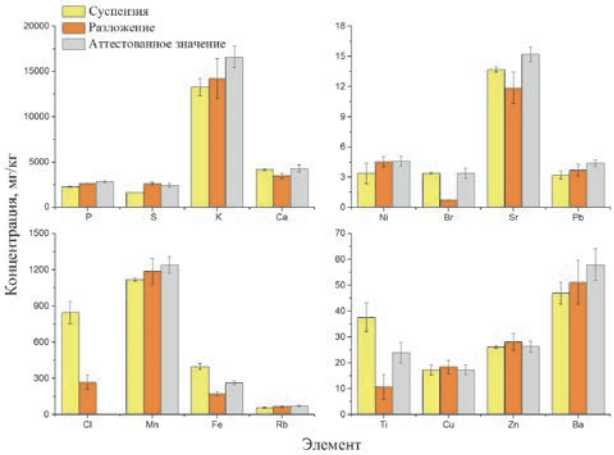

Рис. 2. Гистограммы сравнения результатов определения концентраций элементов методом РФА ПВО из суспензии и после разложения с аттестованными значениями.

Fig. 2. Bar charts with the results comparison of the element concentrations' determination by TXRF of the suspension and the decomposition solutions with certified values.

имеет неоднородное распределение крупных частиц различной формы по поверхности подложки (рис. 1, *б*). В табл. 2 приведены: средние значения концентраций, стандартные отклонения концентраций от среднего (число параллельных измерений n = 15) и пределы обнаружения для всех определяемых элементов, полученные с использованием аттестованного СО чайных листьев GSV-4. Для наглядности на рис. 2 представлены гистограммы сравнения результатов определения концентраций элементов методом РФА ПВО для суспензий и растворов после разложения с аттестованными значениями. Концентрации элементов рассчитывали по формуле (способ внутреннего стандарта):

Таблица 2

Сопоставление результатов РФА ПВО анализа (n = 15) СО чайных листьев GSV-4 с аттестованными значениями концентраций ($C_{атт}$) для суспензии и раствора после кислотного разложения: среднее значение концентрации ($C_{ср}$), стандартное отклонение (S) и предел обнаружения (C_{LOD})

Table 2

Comparison of TXRF analysis results (n = 15) of the GSV-4 tea leaves standard sample with the certified concentration values ($C_{атт}$) for the suspension and the solution after the acid decomposition: mean concentration value ($C_{ср}$), standard deviation (S) and detection limit (C_{LOD})

Элемент	$(C \pm S)_{атт.}$, мг/кг	Разложение		Суспензия	
		$(C_{ср} \pm S)_{изм.}$, мг/кг	C_{LOD}, мг/кг	$(C_{ср} \pm S)_{изм.}$, мг/кг	C_{LOD}, мг/кг
Mg	1700 ± 200	1630 ± 500	600	н/о	-
P	2840 ± 90	2640 ± 25	26	2300 ± 49	61
S	2450 ± 220	2620 ± 151	12	1690 ± 7	26
Cl	-	270 ± 58	8.6	845 ± 92	20
K	16600 ± 1200	14240 ± 2171	3.6	13290 ± 952	14
Ca	4300 ± 400	3510 ± 284	2.2	4200 ± 99	8
Ti	24 ± 4	11 ± 5	0.79	38 ± 6	5
Mn	1240 ± 70	1190 ± 108	0.42	1120 ± 15	1.1
Fe	264 ± 15	173 ± 14	0.31	398 ± 24	0.83
Ni	4.6 ± 0.5	4.5 ± 0.5	0.17	3.4 ± 1.0	0.51
Cu	17.3 ± 1.8	18.4 ± 2.6	0.15	17.3 ± 1.9	0.46
Zn	26.3 ± 2	28.1 ± 3	0.15	26.1 ± 0.5	0.42
Br	3.6 ± 0.2	н/о*	-	3.4 ± 0.1	0.27
Rb	74 ± 5	69 ± 7	0.09	59 ± 5	0.32
Sr	15.2 ± 0.7	11.9 ± 1.6	0.11	13.7 ± 0.3	0.39
Ba	58 ± 6	51 ± 8.3	1.7	47 ± 4	4.3
Pb	4.4 ± 0.3	3.7 ± 0.6	0.13	3.2 ± 0.4	0.37

Примечание: * н/о – не обнаружено.

$$C_i = \frac{C_{IS}*N_i*S_{IS}}{N_{IS}*S_i}, \quad (1)$$

где C_i – концентрация определяемого элемента i, C_{is} – концентрация внутреннего стандарта, N_i – интенсивность аналитической линии определяемого элемента i, S_{is} – относительная чувствительность определения внутреннего стандарта, N_{is} – интенсивность $K\alpha$-линии внутреннего стандарта, S_i – относительная чувствительность определения элемента i.

Пределы обнаружения рассчитывали согласно 3σ-критерию [21] с использованием следующей формулы (время измерения 500 с):

$$C_{LOD} = \frac{3C_i*\sqrt{N_{BG}}}{N_i}, \quad (2)$$

где C_{LOD} – предел обнаружения элемента, C_i – концентрация определяемого элемента i, N_i – интенсивность флуоресценции аналитической линии элемента i, N_{BG} – интенсивность фона.

Точность измерения концентраций элементов, характеризуемая отношением $C_{изм}$ / $C_{атт}$: для кислотного разложения – Mg, P, S, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb на уровне 93 – 107 %, K, Ca, Sr, Ba, Pb на уровне 78 – 88 %; для суспензии – Ca, Mn, Cu, Zn, Br, Sr на уровне 90 – 101 %, P, K, Rb, Ba на уровне 79 – 81 %. Таким образом, установлено, что анализ суспензии пробы, как быстрый и простой способ анализа, может проводиться при целевом определении таких элементов, как Ca, Mn, Cu, Zn, Br, Sr. Возможные причины ограничения получения информации по элементам с малыми атомными номерами, в том числе P, S и K, объясняются эффектами поглощения органической матрицей чая, подтверждаемые предыдущими исследованиями образцов биологического происхождения [26, 28]. Кроме этого, сказывалось влияние неоднородности полученной суспензии, наблюдаемое в распределении пробы на подложке (см. рис. 1, *б*). Иными словами, при прямом анализе суспензий имеют место матричные эффекты. Следует также отметить, что определение Cl и Br при использовании способа кислотного разложения затруднено в связи с летучестью этих элементов, поэтому для них рекомендуется использование суспензии. Остаточные концентрации Cl и Br в случае разложения являются следствием неполного разложения матрицы в открытой системе. Отсутствие аттестованного значения Cl для используемого в настоящей работе СО не позволило оценить точность его определения.

Таким образом, наилучшие результаты измерений для большинства элементов получены при анализе растворов после кислотного разложения чайных листьев, вследствие чего, этот способ пробоподготовки использован для анализа образцов краснодарского чая. Для определения Cl и Br пробы готовили в виде суспензий. Среднее значение относительного стандартного отклонения результатов анализа от аттестованных значений составляет не более 6 % для элементов Mg, P, S, Mn, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, для K, Ca, Sr, Ba и Pb – не более 16 %. Наибольшие

Таблица 3

Диапазоны, средние ($C_{ср}$) и стандартные отклонения (S) значений концентраций элементов в чайных листьях и растворимости элементов в настоях для набора образцов краснодарского чая

Table 3

Range, mean ($C_{ср}$) and standard deviation (S) of elements' concentrations in tea leaves and their solubilities in the infusions for the set of Krasnodar tea samples

Элемент	Диапазон концентраций элементов в чайных листьях и среднее значение, мг/кг		Диапазон растворимости элементов в настое и среднее значение, %	
	Мин. – макс.	$C_{ср}$ + S	Мин. – макс.	$C_{ср}$ + S
Mg	1487 - 4711	2952 ± 882	н/о***	н/о
P	2497 - 5083	3629 ± 616	9 - 26	16 ± 4
S	3057 - 4822	3830 ± 496	9 - 29	14 ± 5
Cl**	448 - 2396	1169 ± 495	5 - 82	37 ± 19
K	13202 - 29710	19984 ± 4385	27 - 62	37 ± 10
Ca	4173 - 6922	5371 ± 787	8 - 21	13 ± 4
Mn	480 - 2007	1222 ± 451	1 - 10	5 ± 2
Fe	96.1 - 327	177 ± 71	1 - 32	10 ± 10
Ni	2.96 - 12.6	7.90 ± 2.45	11 - 64	28 ± 13
Cu	10.2 - 33.8	19.8 ± 6.28	14 - 60	29 ± 13
Zn*	20 - 40.7	33 ± 7.0	13 - 55	30 ± 13
Br**	1.8 - 6.23	3.24 ± 1.24	23 - 74	44 ± 14
Rb	15.2 - 166	67.1 ± 46.6	20 - 53	32 ± 10
Sr	10.6 - 51.3	20.8 ± 9.58	6 - 61	26 ± 14
Ba	8.89 - 63.2	40.5 ± 14.2	н/о	н/о
Pb	< C_{LOD}*** - 1.23	0.305 ± 0.316	н/о	н/о

Примечания: * – в образце М6 обнаружен Zn с концентрацией 1223 мг/л, это не учитывалось при статистической обработке; ** – анализ суспензии; *** н/о – не обнаружено; < C_{LOD} – меньше предела обнаружения.

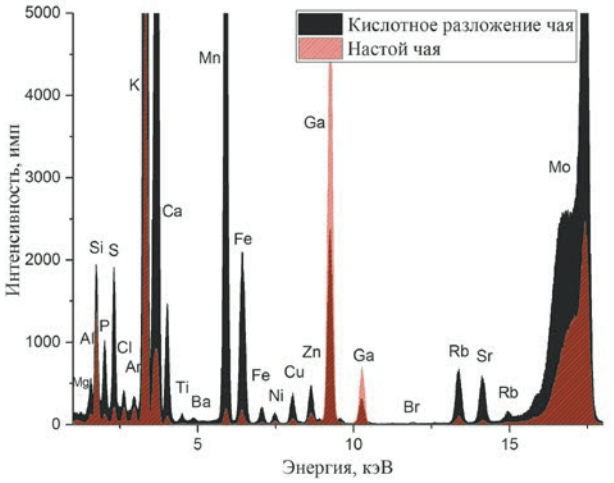

Рис. 3. Спектры, полученные после разложения чайных листьев и настоя чая для образца М1.

Fig. 3. Spectra obtained after the decomposition of tea leaves and tea infusion for M1 sample.

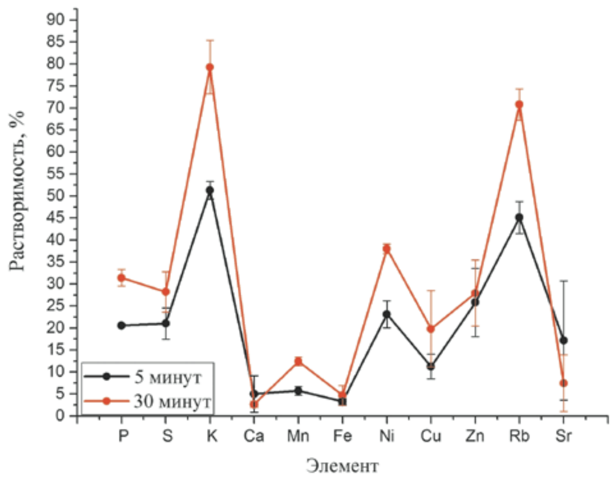

Рис. 4. Влияние времени настаивания чая на растворимость элементов (образец М5).

Fig. 4. The effect of the infusion time on the solubility of the elements (M5 sample).

расхождения получены при определении Ti и Fe. Общая неопределенность результатов РФА ПВО, учитывая все стадии анализа (пробоподготовка и измерение), для всех элементов, кроме Ti, составила в среднем не более 16 % (n =3). Неопределенность нанесения пробы на подложку составила в среднем 7 % (n =7).

Исходя из оценки полученных данных, рационально определение следующих элементов: Mg, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br[1], Rb, Sr, Ba и Pb. При определении Ti ($K\alpha$-линия, 4.512 кэВ) дополнительные погрешности вносит некорректный учет наложения излучения Ba ($L\alpha$-линия, 4.466 кэВ) при использовании программного обеспечения спектрометра S2 PICOFOX. Высокие пределы обнаружения Mg обусловлены сильным поглощением длинноволнового излучения Mg$K\alpha$-линии.

В табл. 3 приведены диапазоны значений концентраций элементов, средние значения концентраций и стандартные отклонения от среднего (n = 3), полученные при анализе 19 образцов чайных листьев и их настоев. Оценка перехода элементов из чайных листьев в настой (растворимости, %) выполнена с использованием отношения рассчитанных значений концентраций элементов в настоях к значениям концентраций элементов в чайных листьях. Следует отметить, что воспроизводимость результатов количественного определения Mg в некоторых образцах оказалась хуже по сравнению с аналогичными оценками для других элементов. Значения концентраций элементов в чайных листьях и процентное отношение их растворимости хорошо коррелируют с литературными значениями [25].

На рис. 3 приведены спектры анализируемого образца М1 после кислотного разложения чайных листьев и их настаивания в соответствии с описанными выше процедурами. Пики Ga ($K\alpha$ и $K\beta$ линии) обусловлены использованием внутреннего стандарта, Si$K\alpha$ – использованием кварцевой подложки, Ar$K\alpha$ – наличием воздуха между образцом и детектором, Mo$K\alpha$ – рассеянным излучением Mo-анода. Все остальные пики составляют композицию элементов в анализируемом чае. Пик Al$K\alpha$ выделяется на спектре, полученном после разложения чая, но концентрации Al не оценивали в связи с плохой воспроизводимостью определения (из-за низкого содержания в чае).

По результатам исследования влияния времени настаивания чая на растворимость элементов (см. рис. 4) можно отметить следующее. При его увеличении наблюдается существенный рост экстракции для элементов K, Mn, Ni, Rb. Однако для Ca и Fe изменений практически не происходит. Причиной этого, вероятно, является форма присутствия элементов в виде сульфатов или фосфатов, которые не растворяются в воде [16, 17].

В табл. 4 приведены показатели по рекомендуемому ежедневному потреблению эссенциальных элементов для взрослого человека и концентрации, содержащиеся в настое 1 л чая. Рекомендуемые показатели потребления представлены исходя из уточненной физиологической потребности для взрослых, указанной в российских методических рекомендациях [29], которые во многом согласуются с европейскими нормами [30]. Таким образом, можно заключить, что регулярное потребление чая способствует частичному получению рекомендуемых эссенциальных элементов. Необходимо отметить также, что при увеличении времени настаивания чая до получаса (см. рис. 4) значения для Mn увеличиваются в 2 раза, что позволяет восполнять более 50 % минимальной дневной нормы этого элемента. Безопасность потребления краснодарского чая подтверждена отсутствием превышения норм ПДК для токсичных элементов, описанных выше.

1 анализ суспензии

Таблица 4

Значения рекомендуемого ежедневного приема эссенциальных элементов и рассчитанные значения при потреблении 1 л чая

Table 4

Values of the recommended daily intake of the essential elements and the calculated values for consumption of 1L of tea

Элемент	Рекомендуемый прием (мг/день)	Рассчитанный прием при потреблении 1 л чая (мг/день)	
		Черный чай	Зеленый чай
P	800	4.90	3.92
K	2500	61	51
Ca	1000 - 1200	5.60	5.60
Mn	2.0	0.42	0.52
Fe	8 - 18	0.10	0.20
Cu	1.0	0.037	0.052
Zn	12	0.068	0.084

Сравнение с методом ВД РФА

Содержания определяемых элементов рассчитывали с помощью градуировочных графиков, для построения которых использовали стандартные образцы состава растений, описанные ранее. При расчете содержания элементов применили способы внешнего стандарта (3) и стандарта-фона (4):

$$C_i = a_0 + a_1 * I_i, \tag{3}$$

$$C_i = b_0 + b_1 * I_i / I_{sc}, \tag{4}$$

где a_0, a_1, b_0, b_1 – коэффициенты градуировочного графика; I_i – интенсивность аналитической линии, скорректированная на фон; I_{sc} – интенсивность некогерентно рассеянного образцом излучения рентгеновской трубки, используемого в качестве внутреннего стандарта для учета матричных эффектов в коротковолновой области спектра.

Способом внешнего стандарта были оценены концентрации элементов P, S, Cl, K, Ti и Ba; способом стандарта-фона – Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb и Sr. Пределы обнаружения рассчитывали по формуле (2) с учетом погрешности измерения фона рядом с линией. Их значения составили (мг/кг): P, S, K, Ca (20); Cl (300); Ti, Ba (4); Mn (5); Fe (10); Ni, Cu (2); Zn, Br, Rb и Sr (3). Правильность методики контролировали с помощью стандартного образца листьев чая GSV-4. Сравнение содержаний элементов, полученных с помощью методики ВД РФА, с аттестованными значениями показало отсутствие значимых расхождений между сравниваемыми данными. Относительные стандартные отклонения, характеризующие внутрилабораторную прецизионность определений, не превышали 5 % для P, S, Cl, K, Ca, 11% для Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb и 23 % – Br, Ba и Sr.

Для оценки двух наборов количественных данных, полученных РФА ПВО и ВД РФА, использовали критерий Стьюдента. В табл. 5 приведены: средние значения концентраций ($C_{ср}$), стандартные отклонения от среднего (S), t-критерии, уровни вероятностей (p) и сходимости, выражающие среднее значение отклонений данных (%). Для всех элементов уровень $p > 0.05$, кроме Cu, значения для которого находится в пределах вероятности $0.01 < p < 0.05$. Хорошая сходимость результатов получена для элементов Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba. Отдельно следует отметить, что значения концентраций P, S, Ni при сравнении данных имеют относительно низкую сходимость (в среднем 74 %), обусловленную возможным влиянием неучтённых факторов, что нуждается в дальнейших исследованиях.

Преимущества РФА ПВО по сравнению с ВД РФА заключаются в отсутствии необходимости использования большого числа стандартных образцов для количественной оценки данных, в улучшенных на порядок пределах обнаружения для большинства элементов и в отсутствии матричных эффектов при соблюдении критерия тонкого слоя.

Таблица 5

Сравнение количественных данных (мг/кг), полученных с помощью РФА ПВО и ВД РФА, при анализе образцов краснодарского чая по критерию Стьюдента: средние значения концентрации ($C_{ср}$), стандартные отклонения (S), t-критерий, уровень вероятности (p) и сходимость, выражающая среднее значение отклонений данных (%)

Table 5

Comparison of the quantitative data (mg / kg) obtained using TXRF and WDXRF in the analysis of samples of Krasnodar tea by the Student's t-test: average concentration ($C_{ср}$), standard deviation (S), t-test, probability level (p) and convergence expressing average data deviation (%)

Элемент		Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba
РФА ПВО	$C_{ср}$	1147	19452	5239	1215	171	19	33	65	18	40
	S	546	4633	763	441	73	6	7	46	6	13
ВД РФА	$C_{ср}$	970	17916	5053	1005	184	15	29	51	19	41
	S	381	2729	696	333	88	3	3	34	5	9
t-критерий		1.0	1.1	0.7	1.4	0.45	2.46	1.8	0.9	0.59	0.09
p-уровень		0.16	0.29	0.51	0.16	0.66	0.02	0.08	0.38	0.56	0.93
Сходимость, %		88	95	98	85	108	81	93	83	109	104

ВЫВОДЫ

Проведённые исследования показали, что метод РФА ПВО может успешно применяться для одновременного многоэлементного анализа листьев чая и их настоев. С помощью предложенных подходов возможно определение Mg, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba, Pb в чае методом РФА ПВО. При сравнении двух вариантов пробоподготовки: суспензии и кислотного разложения, отмечено наличие матричных эффектов для первого варианта. Установлено, что в случае определения летучих элементов в чае, например, Cl и Br, целесообразно применение варианта с суспензиями. Выполнено сравнение результатов анализа исследуемых образцов чая, полученных с использованием методов РФА ПВО и ВД РФА, которое показало хорошую сходимость данных для большинства определяемых элементов. При анализе чайных настоев определено влияние времени настаивания чая на растворимость элементов и, исходя из этого, рассчитана ежедневная норма получения эссенциальных элементов при потреблении чая.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИЗК СО РАН «Геодинамика и геохронология».

Acknowledgement

The research was performed using the equipment of SB RAS “Geodynamics and Geochronology” joint use center.

ЛИТЕРАТУРА

1. Micronutrients (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, and Zn) content in made tea (Camellia sinensis L.) and tea infusion with health prospect: A critical review / T. Karak [et al.] // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2017. V. 57, № 14. P. 2996–3034.
2. Green tea effects on cognition, mood and human brain function: A systematic review / E. Mancini [et al.] // Phytomedicine. 2017. V. 34. P. 26–37.
3. Sharangi A.B. Medicinal and therapeutic potentialities of tea (Camellia sinensis L.) - A review // Food Res. 2009. V. 42, № 5–6. P. 529–535.
4. Winiarska-Mieczan A. Protective effect of tea against lead and cadmium-induced oxidative stress—a review // BioMetals. 2018. V. 31, № 6. P. 909–926.
5. Karak T., Bhagat R.M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review // Food Res. 2010. V. 43, № 9. P. 2234–2252.
6. ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции. 2011. 242 с.
7. Quality control of commercial tea by x-ray fluorescence / M.J. Salvador [et al.] // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31, № 2. P. 141–144.
8. Sahin Y., Nas S., Gökalp 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, № 5. P. 485–492.
9. 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.
10. Pereira F.M.V., Pereira-Filho E.R., Bueno M.I.M.S. Development of a methodology for calcium, iron, potassium, magnesium, manganese, and zinc quantification in teas using X-ray spectroscopy and multivariate calibration // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54, № 16. P. 5723–5730.
11. 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, № 2. P. 186–189.
12. 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, № 2. P. 391–396.
13. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICF techniques / I. Queralt [et al.] // X-Ray Spectrom. 2005. V. 34, № 3. P. 213–217.
14. Shaltout A.A., Moharram M.A., Mostafa N.Y. Wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis using fundamental parameter approach of Catha edulis and other related plant samples // Spectrochim. Acta. Part B. 2012. V. 67. P. 74–78.
15. Determination of elemental variations in tea leaves (Camellia sinensis L.) in different harvest time by WDXRF spectrometry / S. Ercisli [et al.] // Asian J. Chem. 2009. V. 21, № 2. P. 1313–1317.
16. Multielement analysis of Chinese tea (Camellia sinensis) by total-reflection X-ray fluorescence / M. Xie [et al.] // Zeitschrift für Leb. und - Forsch. A. 1998. V. 207, № 1. P. 31–38.
17. Marguí E., Voutchkov M. Multielement analysis of tea and mint infusions by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Food Anal. Methods. 2018. V. 11, № 1. P. 282–291.
18. Elemental analysis of teas, herbs and their infusions by means of total reflection X-ray fluorescence / R. Dalipi [et al.] // J. Food Compos. Anal. 2018. V. 67. P. 128–134.
19. Determination of trace elements in Syrian medicinal plants and their infusions by energy dispersive X-ray fluorescence and total reflection X-ray fluorescence spectrometry / A. Khuder [et al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 2009. V. 64, № 7. P. 721–725.
20. Ревенко А.Г., Шарыкина Д.С. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе // Аналитика и Контроль. 2019. Т. 23, № 1. С. 6–23.
21. Klockenkämper R., von Bohlen A. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods: Second Edition. N.J.: John Wiley & Sons Inc. 2015. 519 p.
22. Klockenkämper R., Von Bohlen A. Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1989. V. 44, № 5. P. 461–469.
23. Welna M., Szymczycha-Madeja A., Pohl P. A comparison of samples preparation strategies in the multi-elemental analysis of tea by spectrometric methods // Food Res. 2013. V. 53, № 2. P. 922–930.
24. Szymczycha-Madeja A., Welna M., Pohl P. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods // TrAC - Trends Anal. Chem. 2012. V. 35. P. 165–181.
25. Total reflection X-ray spectrometry (TXRF) for trace elements assessment in edible clams / E. Margui [et al.] // Appl. Spectrosc. 2014. V. 68, № 11. P. 1241–1246.

26. Multi-element analysis of vegetal foodstuffs by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry / R. Dalipi [et al.] // Food Chem. 2017. V. 218. P. 348-355.
27. 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.
28. Источники погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе на спектрометрах с полным внешним отражением и их учет способом внутреннего стандарта / Г.В. Павлинский [и др.] // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 3. С. 231-239.
29. Методические рекомендации 2.3.1.2432–2008. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. М.: 2008. 41 с.
30. Recommended Dietary Allowances: 10th Edition. National Research Council. Washington, DC. 1989. 302 p.

REFERENCES

1. Karak T., Kutu F.R., Nath J.R., Sonar I., Paul R.K., Boruah R.K., Sanyal S., Sabhapondit S., Dutta A.K. Micronutrients (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, and Zn) content in made tea (Camellia sinensis L.) and tea infusion with health prospect: A critical review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 2017, vol. 57, no. 14, pp. 2996–3034. https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1083534
2. Mancini E., Beglinger C., Drewe J., Zanchi D., Lang U.E., Borgwart S. Green tea effects on cognition, mood and human brain function: A systematic review. Phytomedicine, 2017, vol. 34, pp. 26–37. https://doi.org/10.1016/j.phymed.2017.07.008
3. Sharangi A.B. Medicinal and therapeutic potentialities of tea (Camellia sinensis L.) - A review. Food Res., 2009, vol. 42, no. 5–6, pp. 529–535. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.01.007
4. Winiarska-Mieczan A. Protective effect of tea against lead and cadmium-induced oxidative stress—a review. BioMetals, 2018. vol. 31, no. 6, pp. 909–926. https://doi.org/10.1007/s10534-018-0153-z
5. Karak T., Bhagat R.M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. Food Res., 2010, vol. 43, no. 9, pp. 2234–2252. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.08.010
6. TR TS 021/2011. O bezopasnosti pishchevoi produktsii [Technical Reglament 021/2011. On safety of food products]. 2011. 242 p. (In Russian)
7. Salvador M.J., Lopes G.N., Filho V.F., Zucchi O. Quality control of commercial tea by x-ray fluorescence. X-Ray Spectrom., 2002, vol. 31, no. 2, pp. 141–144. https://doi.org/10.1002/xrs.546
8. Sahin Y., Nas S., Gökalp 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, no. 5, pp. 485–492. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb01993.x
9. Rajapaksha D., Waduge V., Padilla-Alvarez R., Kalpage M., Rathnayake R., Migliori A., Frew R., Abeysinghe S., Abrahim 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. https://doi.org/10.1002/xrs.2748
10. Pereira F.M.V., Pereira-Filho E.R., Bueno M.I.M.S. Development of a methodology for calcium, iron, potassium, magnesium, manganese, and zinc quantification in teas using X-ray spectroscopy and multivariate calibration. J. Agric. Food Chem., 2006, vol. 54, no. 16, pp. 5723–5730. https://doi.org/10.1021/jf0603782
11. 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, no. 2, pp. 186–189. https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.01.008
12. 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, no. 2, pp. 391–396. https://doi.org/10.1007/s10967-011-1221-9
13. Queralt I., Ovejero M., Carvalho M.L., Marques A.F., Llabres J.M. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICF techniques. X-Ray Spectrom., 2005, vol. 34, no. 3, pp. 213–217. https://doi.org/10.1002/xrs.795
14. Shaltout A.A., Moharram M.A., Mostafa N.Y. Wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis using fundamental parameter approach of Catha edulis and other related plant samples. Spectrochim. Acta B, 2012, vol. 67, pp. 74–78. https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.01.004
15. Ercisli 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. Chem. 2009, vol. 21, no. 2, pp. 1313–1317.
16. Xie M., von Bohlen A., Klockenkamper R., Jian X., Gunther K. Multielement analysis of Chinese tea (Camellia sinensis) by total-reflection X-ray fluorescence. Zeitschrift für Leb. und - Forsch. A., 1998, vol. 207, no. 1, pp. 31–38. https://doi.org/10.1007/s002170050291
17. Marguí E., Voutchkov M. Multielement analysis of tea and mint infusions by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Food Anal. Methods, 2018, vol. 11, no. 1, pp. 282–291. https://doi.org/10.1007/s12161-017-0998-8
18. 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. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.01.010
19. Khuder A., Sawan M.Kh., Karjou J., Razouk A.K. Determination of trace elements in Syrian medicinal plants and their infusions by energy dispersive X-ray fluorescence and total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochim. Acta B, 2009, vol. 64, no. 7, pp. 721–725. https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.05.020
20. Revenko A.G., Sharykina D.S. [The application of X-ray fluorescence analysis to research the chemical compositions of tea and coffee samples]. Analitika i Kontrol' [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 6–23. http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.015 (In Russian)
21. Klockenkämper R., von Bohlen A. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods: Second Edition. N.J.: John Wiley & Sons Inc. 2015. 519 p.
22. Klockenkämper R., Von Bohlen A. Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochim. Acta B, 1989, vol. 44, no. 5, pp. 461–469. https://doi.org/10.1016/0584-8547(89)80051-5
23. Welna M., Szymczycha-Madeja A., Pohl P. A comparison of samples preparation strategies in the multi-elemental analysis of tea by spectrometric methods. Food Res., 2013, vol. 53, no. 2, pp. 922–930. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.03.030
24. Szymczycha-Madeja A., Welna M., Pohl P. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods. TrAC - Trends Anal. Chem., 2012, vol. 35, pp. 165–181. https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.12.005
25. Margui E., Marques A., Prisal M., Hidalgo M., Queralt I., Carvalho M.L. Total reflection X-ray spectrometry (TXRF) for trace elements assessment in edible clams. Appl. Spectrosc.,

2014, vol. 68, no. 11, pp. 1241–1246. https://doi.org/10.1366/13-07364
26. Dalipi R., Margui E., Borgese L., Depero L. Multi-element analysis of vegetal foodstuffs by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry. Food Chem., 2017, vol. 218, pp. 348-355. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.022
27. Borgese L., Bilo F., Dalipi R., Bontempi E., Depero L. Total reflection X-ray fluorescence as a tool for food screening. Spectrochim. Acta B, 2015, vol. 113, pp. 1–15. https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.08.001
28. Pavlinskii G.V., Smagunova A.N., Karpukova O.M., Bolormaa O., Dorzh D. Sources of error in total reflection x-ray fluorescence analysis and error correction using the internal standard method. Journal of Analytical Chemistry, 2002, vol. 57, no. 3. pp. 185-193. https://doi.org/10.1023/A:1014427928483
29. Metodicheskie rekomendatsii 2.3.1.2432 – 2008. Normy fiziologicheskikh potrebnostei v energii i pishchevykh veshchesvakh dlia razlichnykh grupp naseleniia Rossiiskoii Federatsii [Norms of physiological demands in energy and nutrients for various groups of the population of the Russian Federation]. 2008. 41 p. (In Russian)
30. National Research Council. Recommended Dietary Allowances: 10th Edition. Washington, DC: The National Academies Press. 1989. 302 p. https://doi.org/10.17226/1349