

На правах рукописи

ПАШКОВА Галина Валерьевна

**ИЗУЧЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ПОГРЕШНОСТЕЙ И РАЗРАБОТКА  
НЕДЕСТРУКТИВНЫХ МЕТОДИК РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО  
АНАЛИЗА МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск-2011

Работа выполнена в Учреждении РАН Институте земной коры СО РАН,  
ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»

**Научный руководитель:** заслуженный деятель науки РФ,  
доктор технических наук, профессор  
Смагунова Антонина Никоновна

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, ведущий  
научный сотрудник  
Куприянова Татьяна Александровна

кандидат химических наук, доцент  
Карпукова Ольга Михайловна

**Ведущая организация:** Учреждение Российской академии наук  
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской  
революции Институт геохимии и  
аналитической химии им. В.И.  
Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва

Защита диссертации состоится «22» июня 2011 г. в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ [http:// www.isu.ru/](http://www.isu.ru/)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск-3, ул. К.Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «21» мая 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета доктор  
химических наук, профессор

Белых Л.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Химический состав молока варьирует в широких пределах под влиянием эндогенных (вид и порода млекопитающего, период лактации и состояние его здоровья) и экзогенных (состав кормов, почвы и воды, условия содержания) факторов. Диапазон изменения состава молочных продуктов увеличивается вследствие введения или удаления минеральных веществ при их производстве. Результаты количественного анализа указанных продуктов применяются для оценки пищевой ценности, контроля технологических процессов, а также для решения задач в области ветеринарии, экологии и медицины.

Для анализа молочных продуктов в основном используются деструктивные методы, несмотря на то, что их матрица довольно трудно поддается минерализации из-за высокого содержания органических веществ, в частности, молочного жира. Перспективным методом определения их элементного состава является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) вследствие его недеструктивности и многоэлементности. Однако публикации, посвященные РФА молочных продуктов, весьма немногочисленны, и в них не рассматриваются общеметодические вопросы. Основной причиной, затрудняющей применение недеструктивного РФА, является отсутствие отечественных и ограниченная номенклатура международных многоэлементных стандартных образцов (СО) молочных продуктов, которые лишь частично охватывают области вариаций компонентов состава.

Спектрометры с геометрией полного внешнего отражения (ПВО) эффективно используются при анализе жидких проб, но их применение при РФА молочных продуктов встречается в единичных работах, и они носят частный характер.

**Цель работы** заключается в разработке недеструктивных экспрессных методик РФА молочных продуктов с использованием спектрометров с волновой дисперсией (РФА ВД) и спектрометров с геометрией полного внешнего отражения (РФА ПВО).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить источники погрешностей, возникающие на этапе подготовки сухих молочных продуктов к РФА ВД и жидких проб к РФА ПВО, и выбрать условия их учета или устранения;
- предложить приём, позволяющий оценить влияние химического состава молочных продуктов на результаты недеструктивного РФА и определить вид градуировочной функции в условиях отсутствия СО, адекватных пробам анализируемого объекта;
- оценить эффективность учета поверхностной плотности и химического состава излучателя способом внутреннего стандарта при РФА ПВО;
- провести метрологические исследования методики определения Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr в сухих молочных продуктах на спектрометре с волновой дисперсией и методики определения P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb в жидких молочных продуктах на спектрометре с геометрией ПВО.

### Научная новизна работы.

1. Установлен и интерпретирован эффект зависимости интенсивности флуоресценции от времени облучения образцов из жирных и обезжиренных молочных продуктов, что позволило выбрать условия измерения аналитических сигналов при РФА ВД.
2. Для выбора оптимальной градуировочной функции при отсутствии СО, адекватных анализируемым пробам, предложен приём, основанный на оценке согласованности теоретических ( $I_j^T$ ) и экспериментальных ( $I_j^Э$ ) интенсивностей линий спектра аналитов, полученных для СО, близких по элементному составу пробам; последующем оценивании межэлементных взаимодействий и выборе способа анализа с помощью значений  $I_j^T$ , рассчитанных для гипотетических образцов контролируемого объекта.
3. Теоретически и экспериментально доказано, что в градуировочной функции вместо переменной, учитывающей вариации содержания молочного жира в пробах, целесообразно использовать интенсивность некогерентно рассеянного образцом излучения RhK $\alpha$ -линии, что позволило существенно повысить экспрессность методики анализа.
4. На основе теоретических и экспериментальных исследований влияния поверхностной плотности ( $P_s$ ) излучателя на результаты РФА ПВО молочных продуктов показано, что при определении элементов с  $Z > 20$  способ внутреннего стандарта учитывает вариации величины  $P_s$ ; для элементов с  $Z \leq 20$  – целесообразно введение поправки  $k_i$  на содержание сухого остатка в пробе.
5. Разработаны две неdestructивные экспрессные методики РФА молочных продуктов: одна из них для определения Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb и Sr в сухих пробах с помощью спектрометра с волновой дисперсией (РФА ВД), другая – P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в жидких пробах с помощью спектрометра с геометрией полного внешнего отражения (РФА ПВО).

**Практическая значимость работы** состоит в повышении эффективности контроля химического состава молочных продуктов благодаря экспрессному получению информации. Внедрение неdestructивного РФА, вместо destructивных методов, улучшит экономические и метрологические показатели аналитического контроля.

Исследования выполнены согласно тематическому плану НИР ИГУ № 2.15.08 «Теоретическое и экспериментальное изучение проблем повышения точности рентгенофлуоресцентного анализа загрязнения объектов природно-техногенной сферы» (2008-2012 г.г.) и поддержаны государственным контрактом № 02.740.11.0018 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 г.г.) по теме: «Разработка новых методов исследований, мониторинга и прогнозирования состояния атмосферы и гидросферы озера Байкал, и создание устойчивой системы подготовки научно-педагогических кадров в рамках НОЦ «Байкал».

Разработанные методики использованы при геохимических исследованиях экологического состояния районов Приангарья, для оценки пищевой ценности сухих и жидких молочных продуктов, детских молочных смесей и для изучения распределения элементов между фракциями молока.

**Личный вклад автора.** Автор принимал активное участие в теоретических расчетах, планировании, проведении экспериментов и статистической обработке полученных результатов, в обсуждении результатов исследований и написании статей.

**На защиту выносятся:**

1. Модели зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от давления прессования излучателя из сухих молочных продуктов, его массы и содержания в нем молочного жира при РФА ВД.
2. Зависимость интенсивности аналитических линий от времени облучения образцов сухих молочных продуктов разной жирности при РФА ВД.
3. Прием, позволяющий оценить влияние химического состава молочных продуктов на результаты неdestructивного РФА, и определить вид градуировочной функции в условиях отсутствия СО, адекватных пробам анализируемого объекта.
4. Методика рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb и Sr в сухих молочных продуктах при использовании спектрометра с ВД.
5. Модели зависимости погрешности приготовления излучателей от степени разбавления жидких проб водой и объема аликвоты, наносимой на подложку, при РФА ПВО.
6. Оценки эффективности учета влияния поверхностной плотности и химического состава излучателя на результаты РФА ПВО при использовании способа внутреннего стандарта.
7. Методика рентгенофлуоресцентного определения P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в жидких молочных продуктах на спектрометре с геометрией ПВО.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на следующих Международных и Всероссийских конференциях: Международной конференции «Аналитическая химия и химический анализ» (г. Киев, 2005); VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу с международным участием (г. Краснодар, 2008); Съезде аналитиков России и Школе молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (г. Москва, 2010); Международном совещании «Новые перспективы сотрудничества с ОИЯИ – от физики элементарных частиц до нанотехнологии» (г. Улан-Батор, 2010); Международной конференции «Зеленая химия и передовые технологии» (г. Улан-Батор, 2010).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 работ: в том числе 7 статей, из них – 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем составляет 150 страниц печатного текста, в том числе 17 рисунков, 40 таблиц, 5 приложений и список литературы из 190 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н. Смагуновой А.Н., а также д.х.н. Гуничевой Т.Н. за постановку задачи исследования и первые навыки в области РФА, д.т.н. Ревенко А.Г. за помощь при обсуждении результатов.

## **ИЗУЧЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ПОДГОТОВКЕ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ РФА ВД**

Исследования проводили на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS). Планировали полный трехфакторный эксперимент, когда откликом ( $Y$ ) служила интенсивность ( $I_i$ ) рентгеновской флуоресценции  $K\alpha$ -линии аналита  $i$  ( $Y=I_i$ ) и интенсивность ( $I_{Rh}$ ) некогерентно рассеянного образцом первичного излучения  $RhK\alpha$ -линии ( $Y=I_{Rh}$ ); факторами – нагрузка ( $X_1$ ), развиваемая при прессовании, масса излучателя ( $X_2$ ) и содержание жира в пробе ( $X_3$ ). Натуральные значения уровней факторов  $X_1$  и  $X_2$  равны для нижнего –  $X_1' = 2$  т ( $160$  г/см<sup>2</sup>) и  $X_2' = 3$  г; для верхнего –  $X_1'' = 8$  т ( $640$  г/см<sup>2</sup>) и  $X_2'' = 6$  г. Среднее содержание молочного жира ( $C_{ж}$ ) в сухом молоке составляет 25-30%, поэтому для фактора  $X_3$  нижний уровень равен  $X_3' = 15\%$ , верхний –  $X_3'' = 40\%$ . В табл. 1 приведены нормированные модели, включающие только значимые коэффициенты ( $\Delta a$  – доверительный интервал коэффициентов).

Таблица 1

Модели зависимости отклика от условий приготовления излучателей

К $\alpha$ -линия	Модели	$\Delta a$	№ модели
Na	$Y=1 - 0.067X_1 - 0.157X_3 - 0.073X_1X_3$	0.030	(1)
P	$Y=1 - 0.042X_1 - 0.177X_3 - 0.040X_1X_3 + 0.021X_2X_3$	0.016	(2)
Ca	$Y=1 - 0.011X_1 - 0.195X_3 - 0.009X_1X_3 + 0.010X_2X_3$	0.005	(3)
Zn	$Y=1 + 0.014X_2 - 0.197X_3$	0.007	(4)
Br	$Y=1 + 0.086X_2 - 0.154X_3 - 0.005X_2X_3$	0.003	(5)
Sr	$Y=1 + 0.143X_2 - 0.317X_3 - 0.029X_2X_3$	0.008	(6)
Rh	$Y=1 - 0.005X_1 + 0.207X_2 + 0.029X_3 - 0.003X_1X_3 + 0.017X_2X_3 + 0.006X_1X_2X_3$	0.002	(7)

Из табл. 1 видно, что для  $K\alpha$ -линий Na, P и Ca интенсивность флуоресценции уменьшается с ростом давления прессования излучателя и содержания в нем жира. При высоком давлении происходит выдавливание молочного жира в приповерхностный слой излучателя, что приводит к разбавлению минерального компонента и ухудшению качества поверхности излучателя. С уменьшением длины волны ( $\lambda_i$ ) указанные эффекты проявляются слабее. Отрицательный знак коэффициента  $a_3$  обусловлен тем, что «жирное» сухое молоко отличается более

низкими содержаниями аналитов. Рассматриваемые модели (1)-(3) включают также член парного взаимодействия факторов  $X_1X_3$ : при увеличении  $X_1$  и  $X_3$  толщина слоя жира, выдавленного на поверхность излучателя, растет, что снижает величину  $I_i$ . Для К $\alpha$ -линий Р и Са значим коэффициент  $a_{23}$ , так как при прессовании таблетки большей массы жир распределяется в объеме излучателя более равномерно. Незначимость коэффициента  $a_{23}$  для NaК $\alpha$ -линии, вероятно, связана с низкой воспроизводимостью измерения отклика ( $\Delta a_{Na}=0.03$ , а  $\Delta a_P=0.016$  и  $\Delta a_{Ca}=0.005$ ).

В коротковолновой области спектра (модели (4)-(6)) значимым фактором становится масса излучателя, с ростом которой интенсивность флуоресценции увеличивается, поскольку излучатель массой 3 г уже не удовлетворяет критерию «насыщенного» излучающего слоя. Отрицательный знак коэффициента  $a_3$  обусловлен теми же причинами, что для моделей (1)-(3). При увеличении  $C_{ж}$  снижаются ослабляющие характеристики ( $\mu_{mi}$ ) излучателя, что усиливает эффект его «ненасыщенности» и обуславливает значимость коэффициента  $a_{23}$  (для К $\alpha$ -линий Вг и Sr значения  $\mu_{mi}$  для молочного жира составляют 1.6 и 1.0 см<sup>2</sup>/г, для обезжиренного молока – 4.5 и 2.8 см<sup>2</sup>/г соответственно).

Наибольшее влияние на интенсивность  $I_{нк}$  (модель (7)) оказывают масса излучателя и содержание в нем жира: с их ростом  $I_{нк}$  увеличивается.

Для подтверждения правильности предложенной интерпретации экспериментальные модели сопоставили с моделями, полученными на основе теоретических интенсивностей. Поставили двухфакторный эксперимент, так как учесть влияние давления прессования на интенсивности  $I_i$  и  $I_{нк}$  не представляется возможным. В табл. 2 приведены нормированные относительно свободного члена теоретические модели ( $Y_T$ ), а также экспериментальные модели, для построения которых использовали интенсивности, измеренные от излучателей, спрессованных при давлении 2 т ( $Y_{\text{э}2}$ ) и 8 т ( $Y_{\text{э}8}$ ).

Таблица 2

Сопоставление теоретических и экспериментальных моделей

К $\alpha$ -линия	Модели ( $Z \leq 20$ )	$\Delta a$	К $\alpha$ -линия	Модели ( $Z > 20$ )	$\Delta a$
Na	$Y_T = 1 - 0.072X_3$ $Y_{\text{э}2} = 1 - 0.079X_3$ $Y_{\text{э}8} = 1 - 0.246X_3$	0.008 0.066	Br	$Y_T = 1 + 0.106X_2 - 0.171X_3 - 0.002X_2X_3$ $Y_{\text{э}2} = 1 + 0.085X_2 - 0.153X_3 - 0.011X_2X_3$ $Y_{\text{э}8} = 1 + 0.088X_2 - 0.154X_3$	0.005 0.005
P	$Y_T = 1 - 0.112X_3$ $Y_{\text{э}2} = 1 - 0.132X_3 + 0.005X_2X_3$ $Y_{\text{э}8} = 1 - 0.227X_3 + 0.039X_2X_3$	0.004 0.036	Sr	$Y_T = 1 + 0.170X_2 - 0.273X_3 - 0.014X_2X_3$ $Y_{\text{э}2} = 1 + 0.141X_2 - 0.313X_3 - 0.034X_2X_3$ $Y_{\text{э}8} = 1 + 0.146X_2 - 0.321X_3 - 0.024X_2X_3$	0.011 0.012
Ca	$Y_T = 1 - 0.099X_3$ $Y_{\text{э}2} = 1 - 0.184X_3 + 0.009X_2X_3$ $Y_{\text{э}8} = 1 - 0.207X_3 + 0.011X_2X_3$	0.005 0.010	Rh	$Y_T = 1 + 0.212X_2 + 0.045X_3 + 0.019X_2X_3$ $Y_{\text{э}2} = 1 + 0.206X_2 + 0.032X_3 + 0.010X_2X_3$ $Y_{\text{э}8} = 1 + 0.205X_2 + 0.026X_3 + 0.023X_2X_3$	0.003 0.004

Как видно из табл. 2, теоретические модели подтверждают экспериментальные, полученные при давлении ( $p$ ) 2 т. Отличие теоретических моделей от

экспериментальных, полученных при  $p=8$  т, обусловлено увеличением количества жира, выдавливаемого в приповерхностный слой и на поверхность излучателя. При расчете теоретических интенсивностей этот эффект не учитывается. С уменьшением  $\lambda_i$  коэффициенты  $a_3$  в моделях для  $U_{Э2}$  и  $U_{Э8}$  сближаются. Из сравнения моделей для элементов с  $Z>20$  видно, что теоретические и экспериментальные коэффициенты сопоставимы по величине. Увеличение массы излучателя из «жирного» молока приводит к более медленному росту интенсивности флуоресценции, поэтому знак коэффициента  $a_{23}$  отрицательный. При  $U=I_{нк}$  теоретические и экспериментальные модели содержат одинаковое число коэффициентов, величина и знаки которых хорошо согласуются.

Экспериментальное и теоретическое моделирование позволило сформулировать рекомендации по выбору условий подготовки сухих молочных продуктов к РФА ВД. Для прессования излучателей следует использовать навеску массой 4 г, что позволит получить прочный излучатель и несколько снизить эффект давления на величину аналитического сигнала. При  $C_{ж}=1-50\%$  в пробах излучатели рекомендуется прессовать под давлением 4 т, так как при использовании меньшей нагрузки излучатели из низкожирных продуктов получаются непрочными; при  $C_{ж}=50-80\%$  - под давлением 2 т, а поверхность пресс-формы и пуансон оборачивать пищевой пленкой, чтобы избежать разрушения таблетки из-за налипания материала.

Таблица 3

Результаты дисперсионного анализа погрешности, %

Ана-лит	$C_{ж}, \%$			
	1-30		30-70	
	$V_B$	$V_{III}$	$V_B$	$V_{III}$
Na	2.0	н/з	1.7	5.6
Mg	1.8	н/з	2.2	4.3
P	1.4	н/з	1.0	2.0
S	1.2	н/з	1.0	1.5
Cl	1.4	н/з	1.3	1.5
K	0.9	н/з	1.0	1.3
Ca	1.0	н/з	1.0	1.3
Mn	23	н/з	25	н/з
Fe	2.8	н/з	2.1	н/з
Ni	6.7	н/з	8.6	н/з
Cu	2.2	н/з	2.3	н/з
Zn	0.9	н/з	1.2	н/з
Br	1.3	н/з	1.4	н/з
Rb	2.2	н/з	2.0	н/з
Sr	5.0	н/з	6.3	н/з

н/з – погрешность незначима

обусловлены статистической погрешностью счета импульсов вследствие низких содержаний этих элементов.

Для количественной оценки влияния выбранных условий приготовления излучателей на результаты РФА молочных продуктов планировали эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа, разлагая суммарную погрешность эксперимента на составляющие  $V_B$  и  $V_{III}$ , где  $V_B$  и  $V_{III}$  – коэффициенты вариации, характеризующие соответственно технику эксперимента и погрешность приготовления излучателя (табл. 3). Погрешности  $V_{III}$  выявились только в длинноволновой области спектра для проб с высоким содержанием жира ( $C_{ж}=30-70\%$ ), но их значения малы по сравнению с коэффициентом вариации  $V_D$ , характеризующим требования к точности результатов анализа пищевых продуктов. Большие значения  $V_B$  для Mn, Ni и Sr

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РФА ВД МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

### Изучение зависимости интенсивности аналитических линий от времени облучения образцов сухих молочных продуктов

Оценили зависимость относительного изменения интенсивности  $\Delta I^{\text{отн}} = (I_n - I_1) / I_1 \cdot 100\%$  ( $I_1$  и  $I_n$  – интенсивности аналитических линий при первом и n-измерении соответственно) от длительности ( $T$ , мин) облучения образцов, спрессованных из сухого обезжиренного ( $C_{\text{ж}}=1\%$ ) и жирного молока ( $C_{\text{ж}}=45\%$ ) (рис. 1).

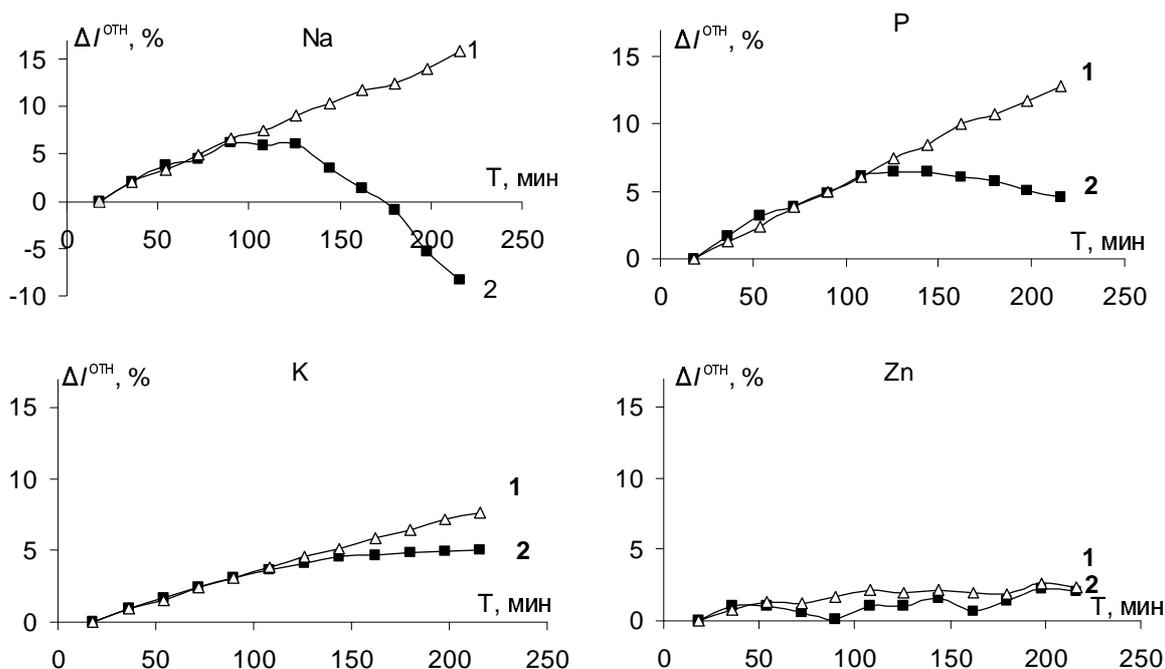


Рис. 1. Относительное изменение интенсивностей К $\alpha$ -линий Na, P, K и Zn за время облучения  $T$  (1 – обезжиренное молоко, 2 – жирное молоко)

Интенсивность К $\alpha$ -линий аналитов с атомным номером  $Z \leq 20$ , измеренная от обезжиренного молока, растет по мере его облучения, что обусловлено повышением относительного содержания указанных элементов в приповерхностном слое излучателя вследствие разрушения его органического компонента. Взвешивание излучателей разной массы (от 2.5 до 4.5 г) до и после облучения показало, что потери их вещества не зависят от массы излучателя. Это свидетельствует о том, что выгорание органического компонента начинается с поверхности образца. Для излучателя из жирного молока интенсивность флуоресценции в длинноволновой области спектра в течение первых 120 мин растет, а затем уменьшается. Последнее обусловлено тем, что расплавленный в процессе длительного облучения молочный жир мигрирует в приповерхностный слой, снижая концентрацию аналитов в нем и экранируя возбуждающее и флуоресцентное излучение. С уменьшением  $\lambda_i$  эти эффекты ослабляются. Интенсивность аналитических линий элементов с  $Z > 20$  слабо зависит от времени облучения независимо от жирности продукта, так как в образовании флуоресценции участвует практически весь материал излучателя. Опираясь на результаты

исследований, даны рекомендации по выбору условий измерения аналитических сигналов при РФА сухих молочных продуктов.

### Оценка взаимных влияний элементов и выбор способа анализа

Для проведения исследований располагали 7 СО растительных материалов и 2 СО обезжиренного молока: лист березы (ЛБ-1), элодея канадская (ЭК-1), травосмесь луговая (Тр-1), злаковая травосмесь (СБМТ-02), клубни картофеля (СБМК-02), зёрна пшеницы (СБМП-02), листья чая (GSV-4); обезжиренное молоко (IAEA-153; А-11). Для перечисленных СО рассчитали теоретические интенсивности ( $I_j^T$ ) линий спектра аналитов, которые сопоставили с экспериментальными ( $I_j^Э$ ). Для большинства аналитов расхождение между  $I_j^T$  и  $I_j^Э$  характеризуется коэффициентом вариации  $V_{ТЭ}$ , равным 3-6%. Значения  $V_{ТЭ}$ , равные 8-15%, получены для низких содержаний Mn, Cu, Br, Rb и Sr, что соизмеримо с погрешностями эксперимента и аттестации СО. Учитывая, что для пищевых продуктов коэффициент вариации  $V_D$ , характеризующий требования к точности результатов анализа, составляет:  $V_D=13\%$  при  $C_i=0.1-1.0\%$ ,  $V_D=16\%$  при  $C_i=0.01-0.1\%$  и  $V_D \geq 20\%$  при  $C_i < 0.01\%$ \*, можно принять, что в условиях дефицита СО теоретические интенсивности допустимо использовать для выбора способа анализа.

Для этого на основе литературных данных сформировали группу образцов, включающих 18 молочных продуктов различного состава и 7 СО растительных материалов, и для них рассчитали значения  $I_j^T$ , с помощью которых оценили матричные эффекты и выбрали способ их учета.

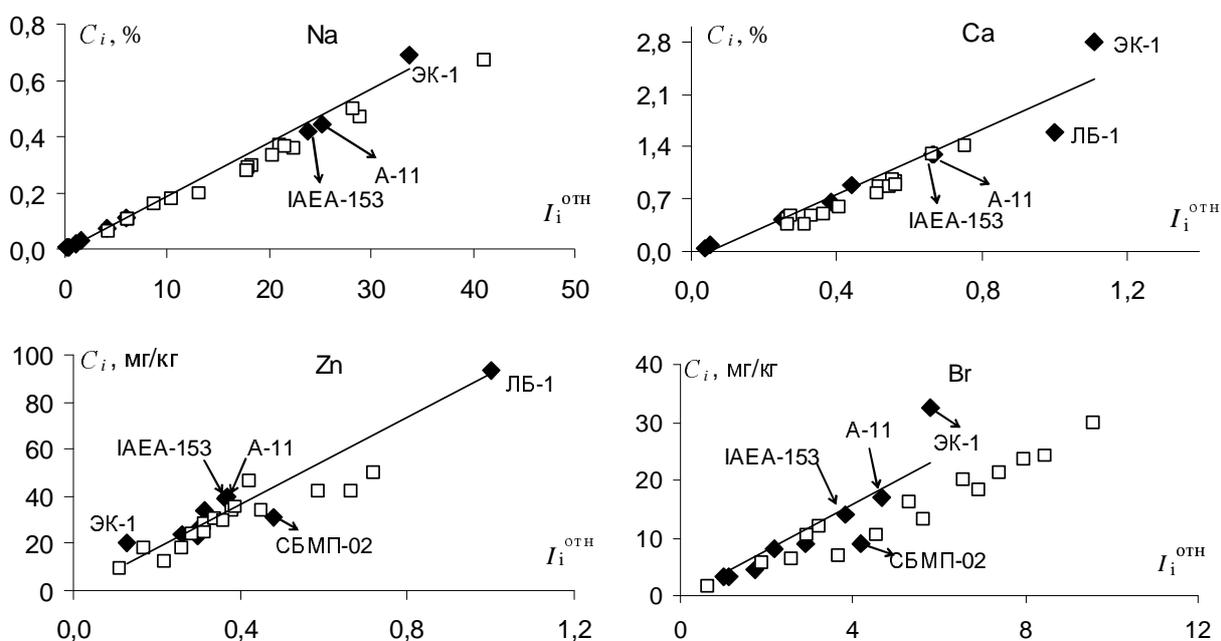


Рис. 2. Зависимость концентрации  $C_i$  от интенсивности  $I_i^{отн}$   
(—■— градуировочные образцы; —□— молочные продукты)

\* Химический состав российских продуктов питания: справочник / под ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна - М.: ДеЛи принт, 2002. - 236 с.

Для примера на рис. 2 приведены зависимости  $C_i=f(I_i^{отн})$ , построенные для Na, Ca, Zn и Br по теоретическим относительным интенсивностям ( $I_i^{отн}$ ). Если построить градуировочный график по 7 СО растений и 1 СО обезжиренного молока (прямая линия на рис. 2) и с его помощью проанализировать пробы молочных продуктов (способ прямого внешнего стандарта (ПВС)), то точечные оценки систематической погрешности  $V_C$  результатов РФА для элементов от Na до K составляют 10-14%, от Ca до Sr – 20-25%. Для учета химического состава проб молочных продуктов предложено использовать эмпирическое уравнение связи. Если в качестве мешающих использовать все компоненты пробы (Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe,  $C_{ж}$ ), концентрация которых в образцах достигает величины 0.1%, то значение коэффициента вариации  $V_0$ , характеризующего остаточную погрешность результатов РФА, изменяется от 1.2 до 2.5% в зависимости от аналита.

Таблица 4  
Выбор оптимальной формы градуировочной функции  $C_i = k_{0i} + I_i(k_i + \sum_j \alpha_{ij} I_j)$

Ана-лит	переменные $j$	$V_0$ , %	переменные $j$	$V_0$ , %
Na	$C_{ж}$	3.0	$I_{нк}$	4.7
	$C_{ж}, P$	2.5	$I_{нк}, K, Ca$	3.0
P	$C_{ж}$	3.8	$I_{нк}$	4.6
	$C_{ж}, Na$	2.5	$I_{нк}, K, Ca$	2.0
K	$C_{ж}$	5.6	$I_{нк}$	2.6
	$C_{ж}, Na$	1.9	$I_{нк}, Na, Ca$	1.5
Ca	$C_{ж}$	10	$I_{нк}$	3.1
	$C_{ж}, Na, K$	2.4	$I_{нк}, Na, K$	2.0
Fe	$C_{ж}$	14	$I_{нк}$	3.4
	$C_{ж}, K, Ca$	4.9	$I_{нк}, K, Ca$	2.9
Br	$C_{ж}$	18	$I_{нк}$	3.6
	$C_{ж}, K, Ca$	5.2	$I_{нк}, K, Ca$	3.1
Sr	$C_{ж}$	19	$I_{нк}$	5.2
	$C_{ж}, K, Ca$	5.1	$I_{нк}, K, Ca$	3.1

Оптимальную форму уравнения связи, обеспечивающего требуемую точность при минимальном числе переменных  $j$ , выбирали методом перебора (табл. 4). Если поправку вводить только на содержание  $C_{ж}$  в пробе, то удовлетворительная точность результатов РФА достигается при определении аналитов в длинноволновой области спектра. После введения дополнительных поправок на содержание некоторых элементов минерального компонента получили хорошую точность результатов РФА для всех аналитов.

Главным недостатком выбранных уравнений является необходимость определения содержания жира в каждой пробе, что существенно снижает экспрессность методики РФА. Теоретически и экспериментально доказано, что в уравнениях вместо переменной  $C_{ж}$  целесообразно использовать интенсивность  $I_{нк}$  некогерентно рассеянного образцом излучения RhK $\alpha$ -линии. Коэффициент корреляции ( $r_{xy}$ ) между  $I_{нк}$  и  $C_{ж}$  равен 0.964 при  $r_{xy}(0.05, 14)=0.497$ . Замена переменной  $C_{ж}$  на  $I_{нк}$  в оптимальном уравнении (табл. 4) улучшает правильность результатов РФА в 1.3-2.0 раза в зависимости от элемента. Эти уравнения положены в основу методики.

Проведенные исследования позволили разработать методику рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb и Sr в сухих молочных продуктах. Из материала пробы массой 4 г прессуется таблетка при  $C_{ж}<50\%$  под давлением 4 т, при  $C_{ж}>50\%$  – под давлением 2 т. Коэффициенты

выбранных уравнений связи определяли с помощью 7 СО растений и 1 СО обезжиренного молока. Время, затрачиваемое на анализ одной пробы при последовательной регистрации линий спектра, составляет 30 мин; использование многоканального спектрометра уменьшает его примерно в 1.5 раза. Проект нормативного документа (НД) на методику приведен в приложении диссертации.

**Метрологические исследования методики.** Значения пределов обнаружения  $C_{min}$  составляют (мг/кг): Na – 40, Mg – 12, P – 5, S – 3, Cl – 12, K – 9, Ca – 8, Mn – 0.6, Fe – 1.1, Ni – 0.5, Cu – 0.7, Zn – 0.8, Br – 0.6, Rb – 0.6, Sr – 0.6. Содержания большинства аналитов в молочных продуктах выше установленных пределов обнаружения элементов. Исключение составляют Mn, Fe, Ni и Cu, содержание которых в отдельных пробах может быть ниже, чем значения  $C_{min}$ . Коэффициент вариации  $V_{ВП}$ , характеризующий внутрилабораторную прецизионность результатов РФА, составляет для P, S – 2%, Na, Mg, K, Ca – 3%, Cl – 5%, Mn – 16%, Ni – 27%, Cu – 22%, Fe – 10-33%, Zn – 2-5%, Br – 2-4%, Rb – 4-8%, Sr – 5-8%.

Таблица 5  
Результаты анализа СО сухого обезжиренного молока А-11

Аналит	Содержание, мг/кг	
	$C_{ат} \pm \Delta_0$	$C_{РФА} \pm \Delta_л$
Na	4420±330	4300±90
Mg	1100±80	1160±50
P	9100±1000	9500±140
Cl	9080±1730	10100±500
K	17170±970	17600±490
Ca	12900±2050	12760±450
Mn	0.257±0.006	<0.6
Fe	3.65±0.76	3.3±0.3
Cu	0.378±0.031	<0.7
Zn	38.9±2.3	38.3±0.7
Rb	30.8±6.2	33.1±2.5

Правильность разработанной методики оценили с помощью СО обезжиренного сухого молока А-11 (табл. 5). Видно, что доверительные интервалы результатов анализа СО А-11 разработанной методикой ( $C_{РФА} \pm \Delta_л$ ) и аттестованных содержаний ( $C_{ат} \pm \Delta_0$ ) перекрываются для всех элементов, что указывает на отсутствие значимых систематических погрешностей в результатах РФА. Кроме того, правильность результатов определения Zn, Br и Rb в молочных продуктах разной жирности оценили методом добавок; Na, K и Rb – сопоставлением результатов РФА с данными, полученными

методом фотометрии пламени. Установлено, что во всех случаях систематические погрешности незначимы.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РФА ПВО МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

### Изучение источников погрешностей при подготовке молочных продуктов для РФА ПВО

Исследования выполняли на спектрометре S2 PICOFOX (Bruker AXS) с геометрией ПВО. Для выбора оптимальных условий подготовки жидких проб к анализу использовали математическое планирование, когда откликом  $У$  служил коэффициент вариации ( $V=V_{ПП}$ ), характеризующий погрешность приготовления излучателей. В качестве факторов выбрали степень разбавления пробы бидистиллированной водой ( $X_1$ ) и объем аликвоты, наносимой на отражатель ( $X_2$ ). Натуральные значения уровней факторов составили: нижний –  $X_1'=1$  (без

разбавления) и  $X_2' = 5$  мкл; верхний –  $X_1'' = 3$  (разбавление 1:2) и  $X_2'' = 11$  мкл. В пробу (неразбавленную и разбавленную) объемом 500 мкл добавляли 5 мкл стандартного раствора Ga ( $C_{Ga} = 1$  г/л). После их перемешивания отбирали аликвоту 5 или 11 мкл, наносили ее на кварцевую подложку, которую после высушивания на воздухе использовали в качестве излучателя. Доверительный интервал коэффициентов моделей ( $\Delta a$ ) оценивали, опираясь на величину аппаратной погрешности (коэффициент вариации), значения которой изменялись от 0.4 до 2.7% в зависимости от содержания элемента в пробе (табл. 6).

Таблица 6

Модели ( $Y = V_{III}$ ) для выбора условий подготовки проб к РФА ПВО

Ана-лит	Модели для молока жирностью				
	$C_{ж} = 4\%$		№	$C_{ж} = 1.5\%$	
P	$V = 16.29 - 12.07X_1 + 2.23X_2 - 2.25X_1X_2$	$\Delta a = 0.59$	(8)	$V = 6.33 - 3.50X_1$	$\Delta a = 1.09$ (8a)
S	$V = 9.22 - 6.70X_1 + 1.15X_2 - 0.93X_1X_2$	$\Delta a = 0.74$	(9)	$V = 4.77 - 2.45X_1$	$\Delta a = 1.17$ (9a)
Cl	$V = 10.72 - 6.50X_1 + 1.67X_2 - 1.20X_1X_2$	$\Delta a = 0.48$	(10)	$V = 6.02 - 2.74X_1$	$\Delta a = 1.70$ (10a)
K	$V = 6.68 - 3.39X_1 + 0.77X_2 - 0.44X_1X_2$	$\Delta a = 0.40$	(11)	$V = 4.55 - 2.18X_1$	$\Delta a = 1.32$ (11a)
Ca	$V = 5.26 - 3.46X_1 + 0.85X_2$	$\Delta a = 0.34$	(12)	$V = 3.45 - 1.71X_1$	$\Delta a = 0.69$ (12a)
Zn	$V = 2.82$	$\Delta a = 0.37$	(13)	$V = 2.54$	$\Delta a = 0.86$ (13a)
Br	$V = 2.73$	$\Delta a = 0.67$	(14)	$V = 2.71$	$\Delta a = 1.23$ (14a)
Rb	$V = 2.56$	$\Delta a = 1.40$	(15)	$V = 3.85$	$\Delta a = 2.81$ (15a)
Sr	$V = 2.66$	$\Delta a = 2.29$	(16)	$V = 3.22$	$\Delta a = 2.76$ (16a)

Как видно из табл. 6, в длинноволновой области спектра разбавление пробы водой уменьшает погрешности  $V_{III}$ , что обусловлено более равномерным распределением аликвоты разбавленного молока по поверхности кварцевой подложки. В этой области спектра способ внутреннего стандарта не обеспечивает полного учета эффекта неравномерности распределения сухого остатка молока по подложке вследствие большого различия энергий ( $E_i$ ) излучения сравниваемых линий (аналита и Ga). По мере увеличения  $E_i$  абсолютное значение коэффициента  $a_1$  уменьшается.

Влияние фактора  $X_2$  проявилось в моделях (8)-(12) для молока, в котором  $C_{ж} = 4\%$ . Положительный знак коэффициента  $a_2$  свидетельствует о том, что с ростом объема наносимого раствора увеличиваются поверхностная плотность излучателя и неравномерность распределения молока по подложке. Этот эффект снижается при разбавлении молока водой, что обуславливает отрицательный знак коэффициента  $a_{12}$ .

В коротковолновой области спектра (K $\alpha$ -линии Zn, Br и Sr) действие факторов  $X_1$  и  $X_2$  не проявилось, так как толщина излучателя приближается к «тонкому слою» и эффект неравномерности распределения пробы по подложке более полно учитывается внутренним стандартом вследствие уменьшения различия энергий сравниваемых линий.

Из сопоставления моделей (8)-(16) и (8a)-(16a) видно, что для K $\alpha$ -линий P, S, Cl, K и Ca, измеренных от молока при  $C_{ж} = 4\%$ , значения  $V_{III}$  в 1.5-3 раза выше, чем при  $C_{ж} = 1.5\%$ , но после разбавления молока водой значения  $V_{III}$  существенно сближаются.

Большие погрешности приготовления излучателей, полученные для молока средней жирности, позволили сделать вывод, что анализировать без разбавления молоко с высоким содержанием жира нецелесообразно. Поэтому при планировании эксперимента для высокожирного молока ( $C_{Ж}=6\%$ ) изменили значения уровней фактора  $X_1$  (нижний –  $X_1'=2$ , верхний –  $X_1''=5$ ), оставив без изменения значения уровней фактора  $X_2$ . Коэффициенты моделей, полученных для разбавленного жирного молока ( $C_{Ж}=6\%$ ) сопоставимы с коэффициентами моделей для молока, в котором  $C_{Ж}=1.5\%$ . Это обусловлено примерно одинаковой массовой долей сухого вещества ( $\omega_{сух}$ ) в сравниваемых образцах: при  $C_{Ж}=6\%$  –  $\omega_{сух}=7.7\%$  (разбавление 1:1) и  $\omega_{сух}=3.1\%$  (разбавление 1:4); при  $C_{Ж}=1.5\%$  –  $\omega_{сух}=9.8\%$  (без разбавления) и  $\omega_{сух}=3.3\%$  (разбавление 1:2).

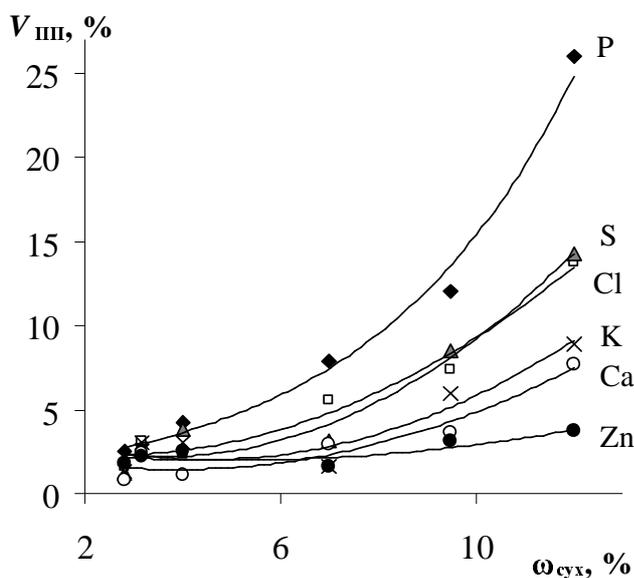


Рис. 3. Зависимость погрешности  $V_{III}$  от массовой доли сухого вещества в молоке

Следовательно, погрешность приготовления излучателя из молока зависит не только от  $C_{Ж}$ , но и от массовой доли сухого вещества в анализируемом материале. Это хорошо иллюстрируется зависимостью коэффициента вариации  $V_{III}$  от  $\omega_{сух}$  (рис. 3). Значения  $V_{III}$  получены для излучателей, приготовленных нанесением 5 мкл неразбавленного и разбавленного молока разной жирности.

Проведенные исследования позволили сформулировать рекомендации по приготовлению молочных продуктов разной жирности для РФА ПВО.

Жидкие пробы перед анализом следует разбавлять в 3 раза бидистиллированной водой, что позволит снизить неравномерность распределения материала по поверхности подложки независимо от жирности пробы. При приготовлении излучателей из сухих молочных продуктов рекомендуется 60 мг пробы растворить в 2 мл бидистиллированной воды. Объем аликвоты, наносимой на подложку, составляет 5 мкл.

### Изучение степени учета поверхностной плотности и химического состава излучателя способом внутреннего стандарта

Для образцов молочных продуктов разного состава оценили поверхностную плотность ( $P_s^{mk}$ ) излучателя, удовлетворяющую критерию «тонкого» слоя (10%-приближение). На рис. 4 на примере молока жирностью 4% приведена зависимость вычисленных значений  $P_s^{mk}$  от атомного номера элемента. Там же приведены значения  $\mu_{\Sigma} = \mu_{ml}/\sin\varphi + \mu_{mi}/\sin\psi$  ( $\mu_{ml}$  и  $\mu_{mi}$  – массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения пробой соответственно;  $\varphi \sim 0.1^\circ$  и  $\psi = 90^\circ$ ).

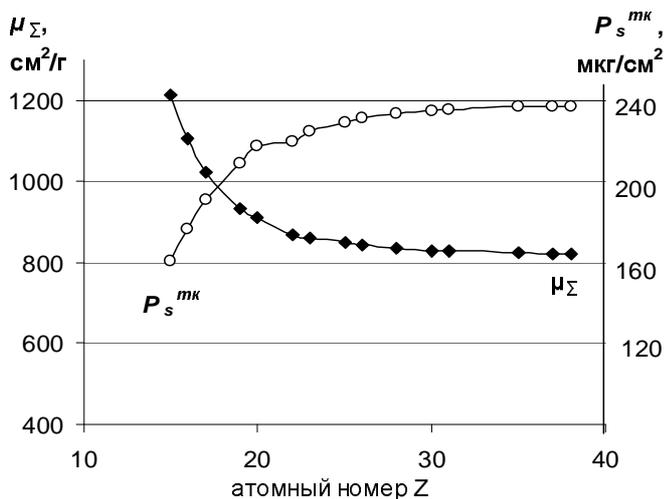


Рис. 4. Зависимость величин  $\mu_{\Sigma}$  (—■—) и  $P_s^{mk}$  (---○---) от  $Z$  аналита

Видно, что для  $K\alpha$ -линий элементов с  $Z > 20$  значение  $P_s^{mk}$  составляет 220-240  $\text{мкг/см}^2$  и практически не меняется с ростом  $Z$ , так как в этой области спектра вкладом  $\mu_{mi}/\text{Sin}\psi$  в величину  $\mu_{\Sigma}$  можно пренебречь ( $\mu_{mi}/\text{Sin}\psi \gg \mu_{mi}/\text{Sin}\psi$ ). Для элементов с  $Z \leq 20$  величина  $P_s^{mk}$  растет с уменьшением  $\mu_{mi}$  и изменяется от 160 до 220  $\text{мкг/см}^2$ . Вместе с тем, в выбранных условиях подготовки проб реальная поверхностная плотность (500-1000  $\text{мкг/см}^2$ ) излучателя значительно выше.

Выражение для расчета содержания аналита способом внутреннего стандарта в ненасыщенных образцах может быть представлено в виде:

$$C_i = \frac{f_{Ga}}{f_i} \cdot \frac{I_i}{I_{Ga}} \cdot C_{Ga} = k_i \cdot \frac{I_i}{I_{Ga}} \cdot C_{Ga} \quad (17)$$

$$f_i = \frac{\exp[-2\mu_{m1} \cdot \varphi^{-1} \cdot P_s] - \exp[-\mu_{\Sigma} \cdot P_s]}{\mu_{mi} - \mu_{m0} \cdot \varphi^{-1}} + \frac{1 - \exp[-\mu_{\Sigma} \cdot P_s]}{\mu_{\Sigma}} \quad (18)$$

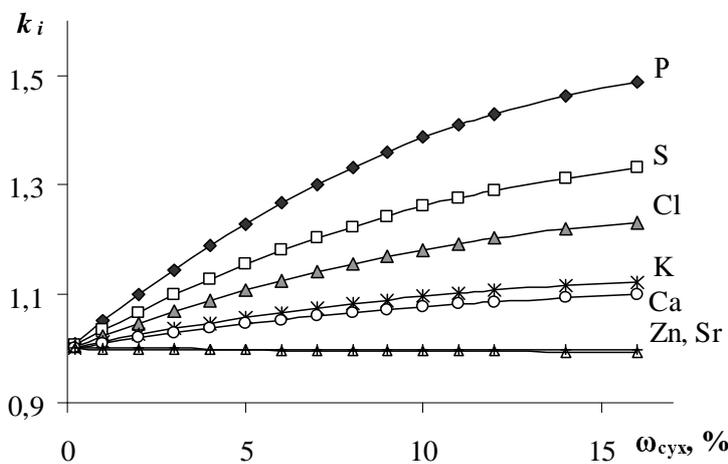


Рис. 5. Зависимость коэффициента  $k_i$ , от массовой доли сухого вещества в пробе

Коэффициент  $k_i$  в формуле (17) зависит от поверхностной плотности излучателя ( $P_s$ ) и различия энергий ( $\Delta E_{iGa}$ ) сравниваемых линий. На рис. 5 графически представлена зависимость  $k_i = f(\omega_{\text{сух}})$  для разных энергий аналитических линий. При высоком содержании сухого остатка ( $\omega_{\text{сух}} = 16\%$ ) коэффициент  $k_i$  равен: для P – 1.50, S – 1.33, Cl – 1.23, K – 1.12, Ca – 1.10, Zn – 0.998 и Sr – 0.994.

Следовательно, при РФА ПВО молока можно не учитывать поверхностную плотность излучателя при определении элементов с  $Z > 20$ , но для снижения систематических погрешностей результатов определения элементов с  $Z \leq 20$  целесообразно вводить поправки  $k_i$ .

Проведенные исследования позволили разработать методику рентгенофлуоресцентного определения P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в молочных продуктах на спектрометре с геометрией ПВО. При подготовке к анализу жидкие

пробы разбавляются бидистиллированной водой в три раза, добавляется раствор элемента сравнения (Ga), и аликвота объемом 5 мкл наносится на кварцевую подложку, которая после высушивания служит излучателем. При расчете концентраций P, S, Cl, K и Ca целесообразно вводить поправку  $k_i$  на содержание сухого остатка в пробе. Время, затрачиваемое на анализ одной пробы методикой РФА ПВО, составляет 25 мин. Проект НД на методику приведен в приложении диссертации.

**Метрологические исследования методики.** Значения  $C_{\min}$  с ростом атомного номера элемента изменяются в диапазоне от 0.11 до 0.01 мг/л. Коэффициент вариации  $V_{ВП}$  составляет для P, S, Cl, K, Ca, Zn, Br, Rb и Sr – 4-5%, для Fe, Cu и Pb – 16-18%.

Таблица 7  
Результаты анализа СО сухого  
молока IAEA-153, мг/кг

Аналит	Содержание, мг/кг	
	$C_{ат} \pm \Delta_0$	$C_{РФА} \pm \Delta_{л}$
P	10100±1015	9500±320
K	17620±1140	15200±780
Ca	12870±315	12600±380
Fe	2.5±0.9	3.0±0.5
Cu	0.57±0.20	0.75±0.15
Zn	39.6±1.8	41.0±1.2
Br	12.3±1.3	12.2±0.3
Rb	14.0±1.9	14.6±0.5
Sr	4.09±0.62	4.1±0.2

Правильность разработанной методики контролировали с помощью СО сухого молока IAEA-153 (табл. 7). Видно, что результаты РФА для всех элементов, кроме K, находятся в пределах доверительного интервала сравниваемых содержаний. Результат определения калия значимо ниже аттестованного содержания: с учетом доверительных интервалов  $\Delta_0$  и  $\Delta_{л}$  систематическая погрешность определения K составляет 3%.

Для выявления причин наблюдаемого расхождения, сопоставили результаты анализа проб молочных продуктов разработанной неdestructивной методикой и destructивной методикой РФА ПВО, приняв последнюю за методику сравнения. Пробы молочных продуктов разлагали, используя реактивы  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$  и  $HClO_4$ . Оценили детерминированную постоянную систематическую погрешность (ДПСП) и детерминированную случайную систематическую погрешность (ДССП). Для результатов определения K значимой оказалась оценка ДПСП (26%), но её знак противоположен знаку, полученному при анализе СО IAEA-153. Последний эффект, вероятно, обусловлен занижением результатов определения K destructивной методикой из-за используемого способа разложения. Результаты определения Cu и Pb содержат ДССП, которая равна 25% и 28% соответственно, и сопоставима с коэффициентом вариации  $V_{д}$ , значения которого изменяются от 23% до 50% в зависимости от содержания элемента\*.

Сопоставление результатов анализа молочных продуктов с помощью разработанных неdestructивных методик (РФА ВД и РФА ПВО) показало, что расхождения между ними носят случайный характер.

\* ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.

## ВЫВОДЫ

Разработаны две неdestructивные экспрессные методики РФА молочных продуктов: одна из них для определения Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb и Sr в сухих пробах с помощью спектрометра с волновой дисперсией, другая – P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в жидких пробах с помощью спектрометра с геометрией ПВО. Они использованы при геохимических исследованиях экологического состояния районов Приангарья, для оценки пищевой ценности сухих и жидких молочных продуктов, детских молочных смесей и для изучения распределения элементов между фракциями молока.

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Для выбора оптимальных условий приготовления излучателей использовано математическое планирование эксперимента. При РФА ВД построены модели зависимости интенсивности флуоресценции от нагрузки, развиваемой при прессовании излучателя из сухих молочных продуктов, его массы и содержания в нем молочного жира. При РФА ПВО получены модели зависимости погрешности приготовления излучателей от степени разбавления жидких проб водой и объема аликвоты, наносимой на подложку. Интерпретация моделей позволила сформулировать рекомендации по подготовке проб молочных продуктов разной жирности к РФА.
2. Изучено влияние времени облучения излучателей из сухих молочных продуктов разной жирности на интенсивность флуоресценции и показано, что этот эффект зависит от содержания жира в пробе и длины волны аналитической линии. Установлена его физическая природа.
3. Для выбора оптимальной градуировочной функции при отсутствии СО, адекватных анализируемым пробам, предложен приём, основанный на оценке согласованности теоретических ( $I_j^T$ ) и экспериментальных ( $I_j^Э$ ) интенсивностей линий спектра аналитов, полученных для СО, близких по элементному составу пробам. Расхождение между  $I_j^T$  и  $I_j^Э$  оценивали с помощью 7 СО растительных материалов и 2 СО обезжиренного молока. Получив удовлетворительное согласие между  $I_j^T$  и  $I_j^Э$ , способ РФА молочных продуктов выбирали теоретически, используя 18 гипотетических молочных продуктов разнообразного состава и 7 СО растительных материалов.
4. Теоретически и экспериментально показано, что в градуировочной функции вместо переменной, учитывающей вариации содержания жира в пробах, целесообразно использовать интенсивность некогерентно рассеянного образцом излучения RhK $\alpha$ -линии. Эта замена позволила улучшить точность результатов РФА примерно в 1.5 раза и существенно повысить экспрессность методики анализа.
5. Теоретически и экспериментально изучено влияние поверхностной плотности ( $P_s$ ) излучателя на результаты РФА ПВО молочных продуктов способом внутреннего

стандарта. Показано, что для элементов с  $Z > 20$  вариации величины  $P_s$  не влияют на результаты РФА; при определении элементов с  $Z \leq 20$  для снижения систематических погрешностей целесообразно вводить поправку, учитывающую содержание сухого остатка в пробе.

6. Проведены метрологические исследования методик РФА ВД и РФА ПВО молочных продуктов: найдены пределы обнаружения элементов, оценки случайной и систематической составляющих погрешности. Полученные метрологические характеристики удовлетворяют требованиям к точности результатов анализа пищевых продуктов.

#### Список публикаций по теме диссертации

1. Пашкова Г.В. Изучение источников погрешностей при подготовке молочных продуктов к неdestructивному рентгенофлуоресцентному анализу / Г.В. Пашкова, А.Н. Смагунова // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 47–55.
2. Пашкова Г.В. Возможности рентгенофлуоресцентного анализа молочных продуктов с помощью спектрометра с полным внешним отражением / Г.В. Пашкова, А.Н. Смагунова, А.Л. Финкельштейн // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 3 – С. 327–334.
3. Pashkova G.V. X-ray fluorescence determination of element contents in milk and dairy products / G.V. Pashkova // Food Anal. Methods. – 2009. – V.2, № 4. – P. 303–310.
4. Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нем продуктов / Г.В. Пашкова // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 4–15.
5. Пашкова Г.В. Оценка результатов неdestructивного РФА проб сухого молока ограниченной массы / Г.В. Пашкова, Т.Н. Гуничева // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9, № 4. – С. 433–439.
6. Пашкова Г.В. Влияние неадекватности органической матрицы стандартных образцов растительных материалов и порошков молока при неdestructивном рентгенофлуоресцентном анализе молока / Г.В. Пашкова, Т.Н. Гуничева // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10, № 2. – С. 200–204.
7. Пашкова Г.В. Определение содержания макро- и микроэлементов в порошках сухого молока рентгенофлуоресцентным методом / Г.В. Пашкова, Т.Н. Гуничева // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10, № 3-4. – С. 313–320.
8. Pashkova G.V. Results of evaluating nondestructive x-ray fluorescence analysis of dried milk samples of limited mass / G.V. Pashkova, T.N. Gunicheva // International conference “Analytical chemistry and chemical analysis (AC&CA-05)”: Book of abstracts. – Kiev, Ukraine, 2005. – P. 224.
9. Пашкова Г.В. Оценка стабильности излучателей при рентгенофлуоресцентном анализе порошков сухого молока / Г.В. Пашкова, Т.Н. Гуничева // VI Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу с междунар. участием: материалы. – Краснодар, 2008. – С. 94.

10. Пашкова. Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и молочных продуктов / Г.В. Пашкова // Съезд аналитиков России и Школа молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности»: тезисы докладов. – Москва (пансионат «Клязьма»), 2010. – С. 221–222.
11. Пашкова Г.В. Возможности РФА с полным внешним отражением при исследовании состава молока и молочных продуктов / Г.В. Пашкова, А.Н. Смагунова // Международное совещание «Новые перспективы сотрудничества с ОИЯИ – от физики элементарных частиц до нанотехнологии»: тезисы докладов. – Улан-Батор, Монголия, 2010 г. – С. 35–36.
12. Коржова Е.Н. Изучение возможности использования рентгенофлуоресцентного метода для контроля технологического процесса получения маргарина / Е.Н. Коржова, Г.В. Пашкова, Е.А. Сарап, А.Н. Смагунова // Green Chemistry & Advanced Technology: Proceedings of 4th Intern. Conf. on Chemistry. – Ulaanbaatar, Mongolia, 2010. – P. 136–141.