

СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ВОДНЫХ ОРГАНИЗМОВ

Н. И. Сушков^{1*}, Н. Н. Курьян², С. Н. Анучин², С. М. Зайцев¹

УДК 543.423

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: nikolaisushkov@laser.chem.msu.ru

² Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь; e-mail: kurian90@mail.ru

(Поступила 13 марта 2023)

Элементный химический анализ водных организмов необходим для изучения их биохимии и экологии, а также для экологического мониторинга. Большинство пригодных для этого аналитических методов предполагает переведение твердой пробы в раствор. Анализ без разложения возможен методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) и лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС), аналитические возможности которых дополняют друг друга. Проведено сравнение результатов ЛИЭС и РФС при определении ряда макро- и микроэлементов (P, Cl, K, Ca; B, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr) в органах и тканях рыб и водных растений с помощью градуировочной зависимости. Для учета матричных эффектов сигналы элементов нормировали на интенсивность некогерентно рассеянного излучения (в РФС) и на интенсивность линии водорода H_α из серии Бальмера (в ЛИЭС). Сравнение полученных результатов с данными независимого анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой показало, что ЛИЭС превосходит РФС по правильности результатов для относительно легких элементов (P, K, Ca, Mn, Fe и Cu). При определении более тяжелых элементов (Zn и Sr) это преимущество переходит к РФС. Сочетание ЛИЭС и РФС позволяет расширить круг определяемых элементов и в некоторых случаях (P, K, Mn, Fe, Zn, Sr) избежать химического разложения пробы, что важно для упрощения процедуры анализа.

Ключевые слова: элементный анализ, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, нормировка сигнала, рыба, водные растения.

Elemental chemical analysis of aquatic organisms is necessary for biochemical and ecological studies, as well as for pollution monitoring. To this end, mainly wet analytical methods are used. However, direct analysis is possible by techniques such as X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), which are mutually complementary in terms of analytical capabilities. Our study deals with the comparison of LIBS and XRF performance in the calibration-based determination of macro- and microelements (P, Cl, K, Ca; B, Mn, Fe, Cu, Zn, and Sr) in organs and tissues of fishes and aquatic plants (bream, pike, horsetail, and hornwort). It has turned out necessary to normalise the signals of elements to the intensity of incoherently scattered radiation (in XRF) and to that of Balmer H-alpha emission line (in LIBS) to account for matrix effects. The comparison of the obtained data with the results of reference analysis by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy has shown that LIBS is superior to XRF in terms of trueness for relatively light elements (P, K, Ca, Mn, Fe, and Cu). For heavier elements (Zn and Sr), this advantage moves to XRF. The combination of LIBS and XRF makes it possible to broaden the range of measurable elements, and in some cases (determination of P, K, Mn, Fe, Zn, and Sr), wet chemical decomposition becomes unnecessary, which is important for the simplification of analytical procedures.

Keywords: elemental analysis, X-ray fluorescence spectroscopy, laser-induced breakdown spectroscopy, signal normalisation, fish, aquatic plants.

LASER-INDUCED BREAKDOWN AND X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPIES FOR THE ELEMENTAL ANALYSIS OF AQUATIC ORGANISMS

N. I. Sushkov^{1*}, N. N. Kurian², S. N. Anuchin², S. M. Zaytsev¹ (¹ Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia; e-mail: nikolaisushkov@laser.chem.msu.ru; ² Yanka Kupala Grodno State University, Grodno, Belarus; e-mail: kurian90@mail.ru)

Введение. Изучение загрязнения водных экосистем (как антропогенного, так и из природных источников) является предметом многочисленных исследований. Неорганические загрязнители (ионы металлов) в отличие от органических не разрушаются и многократно передаются организмами по пищевым цепям. Для рыб не менее важен обмен металлами через жабры, которые составляют ~50 % площади поверхности тела и являются главной “мишенью” токсикантов [1, 2]. Многие металлы, рассматриваемые как загрязнители (медь, цинк, железо), в то же время необходимы для жизнедеятельности живых организмов. Соответственно, существуют физиологические механизмы регуляции концентрации этих элементов в тканях и их выведения из организма [1, 3]. Ряд элементов (Sr, Ag, Li) систематически обнаруживается в тканях, однако их биологическая роль до конца не ясна [4—6].

При осуществлении мониторинга состояния водных экосистем могут использоваться биологические объекты, вода, донные отложения [7]. Для биологического мониторинга необходимо изучение нескольких групп живых организмов, так как загрязнители неодинаково накапливаются в разных организмах. Многие исследования ограничиваются какой-либо одной тканью (например, мышечной) или подразумевают полную гомогенизацию организма перед анализом [8, 9]. Такой подход допустим при оценке уровня загрязнения с точки зрения пригодности употребления соответствующих организмов в пищу. Для фундаментальных исследований целесообразно изучение различных органов в отдельности: корней, стеблей, листьев; костей, внутренних органов, чешуи и т. д., как это сделано в [10, 11]. В этом случае пробоотбор значительно усложняется, а количество образцов увеличивается, что требует упрощения методик пробоподготовки и анализа.

Для многоэлементного анализа биологических материалов используются в основном методы с индуктивно связанной плазмой, предполагающие переведение твердой пробы в раствор (АЭС-ИСП, МС-ИСП) [12—14]. Представляют интерес методы, не требующие химического разложения пробы (а значит, исключающие возможность ее загрязнения через реактивы и уменьшающие число источников неопределенности [15]), в идеальном случае вовсе обходящиеся без ее разрушения. К такому идеалу приближается рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС) [16—19]. Однако РФС не позволяет количественно определять самые легкие элементы (Li, Be, B и др.). Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) позволяет реализовать высокопроизводительное определение как легких, так и тяжелых элементов, поэтому обладает значительным потенциалом для применения в экологическом мониторинге [20], но малоэффективна для определения неметаллов (S, Cl, As). РФС и ЛИЭС достаточно чувствительны (пределы определяемых содержаний порядка единиц мг/кг), требуют минимальной пробоподготовки и могут применяться в полевых условиях [21, 22]. Можно ожидать, что совместное использование ЛИЭС и РФС позволит расширить круг определяемых элементов и повысить достоверность результатов анализа.

Сочетание ЛИЭС и РФС (в данном случае микро-РФС) особенно актуально при картировании поверхностей, в том числе биологических тканей (например, листьев или срезов корней [23]). Тем не менее эти методы часто используются и для валового анализа. При лазерном пробоотборе происходит испарение очень малого объема пробы и только с поверхности образца, на что часто указывают как на источник ошибок из-за нарушения требования представительности пробы, когда химические составы отбираемого объема и целого образца в силу неоднородности могут не совпадать [24—26]. Несмотря на это, при условии хорошей гомогенизации пробы, пространственного усреднения сигнала и подходящей его нормировки [27] количественный анализ методом ЛИЭС дает результаты, сопоставимые по метрологическим характеристикам с РФС и согласующиеся с результатами других аналитических методов, в том числе для биологических образцов [28—30].

Цель настоящей работы — сравнение аналитических возможностей ЛИЭС и РФС при определении ряда макро- и микроэлементов (P, Cl, K, Ca; B, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr) в отдельных органах и тканях рыб и водных растений, отобранных на различных участках течения реки Неман.

Эксперимент. Отбор проб водных растений (хвощ приречный *Equisetum fluviatile*, роголистник погруженный *Ceratophyllum demersum*) и рыбы (щука *Esox lucius*, лещ *Abramis brama*) проводили на двух участках реки Неман (ул. Подольная в г. Гродно и д. Богатыревичи Мостовского р-на Гродненской обл., Беларусь). На каждом участке отбирали по пять экземпляров каждого вида рыбы (в сумме ~5.0 кг), по 1.5 кг хвоща и роголистника. При отборе проб рыбы допускалось различие экземпляров в массе и длине ≤10 %. Методика пробоподготовки соответствовала МВИ.МН 3272-2009 [31]. Отобранные образцы водных растений разделяли на части. У хвощей раздельно собирали корневища и стебли, у роголистника отбирали только стебель. Отобранные части растений тщательно очищали от песка и грязи и промывали дистиллированной водой. Подготовленные образцы высушивали в низко-

температурной лабораторной электропечи при температуре 40 °С до постоянной массы. Высушенные образцы тщательно измельчали в лабораторной мельнице. После этого измельченные образцы просеивали через сито с размером ячейки 0.5 мм.

Образцы рыбы разделяли на несколько частей: плавники, чешуя, печень, мышцы и кости. Полученные части высушивали в лабораторной электропечи при температуре 100 °С до полного удаления влаги. Полученный материал измельчали до порошкообразного состояния и просеивали через сито с размером ячейки 1 мм. Образцы прессовали в таблетки диаметром 14 мм под давлением 40 МПа, за исключением чешуи, к которой прикладывалось давление 80 МПа для получения достаточно прочных таблеток. Таблетки наклеивали на предметные стекла с помощью двусторонней клейкой ленты и хранили в коробке-штативе. Кроме того, изготавливали таблетки из стандартных образцов химического состава: БОк-2 (мышечная ткань байкальского окуня), Тр-1 (травосмесь), ЛБ-1 (лист березы), ЭК-1 (элодея канадская), разработанных ИГХ СО РАН, а также IAEA-407 (атлантическая сельдь обезжиренная) и IAEA-336 (лишайник), разработанных МАГАТЭ.

Исследование элементного химического состава проводили методами РФС и ЛИЭС. Спектры рентгеновской флуоресценции регистрировали с помощью энергодисперсионного спектрометра ElvaX CER-01 (“Элватех”, Украина) [32] с золотым анодом, напряжение и ток в трубке 50 кВ и 0.1 мА. Полученные спектры нормировали на “живое” время детектора, которое составляло 60 мин для калибровочных и 3.5 мин для анализируемых образцов.

Эксперименты методом ЛИЭС проводили следующим образом. Излучение четвертой гармоники импульсного АИГ:Nd-лазера с ламповой накачкой (LOTIS ТП LS-2134UTF, Беларусь, $\lambda = 266$ нм, $\tau = 8$ нс, 21 мДж, 5 Гц) направляли на таблетки через ахроматический объектив ($f = 151.5$ мм). Точку фокусировки располагали в 4 мм под поверхностью образцов для улучшения воспроизводимости сигнала и во избежание пробоя на воздухе [33]. Образующуюся плазму наблюдали сбоку с помощью семижильного оптоволокну, которое доставляло излучение в спектрограф Черни—Тёрнера (SOL Instruments MS-5204i, Беларусь, $f = 520$ мм) со сменными дифракционными решетками и регулируемой шириной входной щели (2400 штр./мм и 76 мкм для диапазона 207—218 нм, 2400 штр./мм и 50 мкм для 247—258 нм; 1800 штр./мм и 30 мкм в прочих диапазонах). Ширину входной щели спектрографа регулировали для получения необходимого соотношения интенсивности сигнала и спектрального разрешения. Спектры регистрировали с помощью цифровой стробируемой камеры “Наногейт-2В” (НПО “Наноскан”, Россия) с усилителем яркости, управляемой разработанным в лаборатории программным обеспечением. Задержка регистрации (после лазерного импульса) и строб для указанных диапазонов 0.6/1.5, 0.6/1.7 и 0.8/1.7 мкс соответственно. Спектры записывали в 2—3 разных точках на поверхности образца. В каждой точке регистрировали ~10 спектров, каждый из которых накапливали по четырем лазерным импульсам.

Независимый анализ образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) проводили после автоклавного разложения ~100 мг пробы в соответствии с методикой [34] и рекомендациями [35].

Результаты и их обсуждение. С химико-аналитической точки зрения основным аргументом в пользу сочетания ЛИЭС и РФС выступает расширение круга определяемых элементов. Например, определение хлора целесообразно проводить методом РФС, а бора — методом ЛИЭС, потому что физические принципы, лежащие в основе этих методов, обуславливают их преимущественную чувствительность к разным химическим элементам. Для большинства элементов чувствительность ЛИЭС выше, чем РФС (за исключением РФС с полным внешним отражением) [36, 37], поэтому методом РФС целесообразно определять элементы, присутствующие в высоких концентрациях (этому способствует широкий динамический диапазон РФС [38]), а также те, для которых ЛИЭС неэффективна (в частности, галогены). С увеличением атомного номера элемента возрастают сечение поглощения рентгеновского излучения и выход флуоресценции [38, 39], а следовательно, и чувствительность анализа. Таким образом, ЛИЭС получает преимущество при работе с небольшими концентрациями элементов верхней части периодической системы (от водорода до фосфора). Большинство из рассматриваемых элементов (P, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn и Sr) определяются обоими методами, поэтому можно сравнить результаты и сделать выводы о том, какой метод предпочтительнее для данного элемента в данной матрице.

Количественный анализ проводили с использованием традиционных градуировочных зависимостей. Анализируемые образцы представляли собой материалы с существенно разными матрицами: твердые ткани рыб (кости, чешуя и плавники), мягкие ткани рыб (мышцы и печень) и растительные

материалы. В стандартных образцах, используемых для построения градуировочных графиков, представлены только две последние группы. Природные образцы отбирали в верховьях р. Неман, где можно ожидать концентрации металлов на уровне природного фона, а также в черте г. Гродно, где ожидается наибольший уровень загрязнения. С экологической точки зрения образцы представляют собой разные звенья пищевой цепи, так как лещ питается бентосом и планктоном, а щука — в основном другими рыбами, в том числе лещом, поэтому в щуке можно ожидать более высоких концентраций тяжелых металлов, чем в леще (при условии отсутствия гомеостаза).

На рис. 1 приведены спектры, полученные методами ЛИЭС и РФС. Из них можно сделать предварительные выводы о качественном и количественном составе образцов и о характере матриц. Как и ожидалось, мышечная ткань рыбы (в данном случае ГСО БОк-2) характеризуется наименьшим содержанием минеральных компонентов в отличие от твердых тканей и особенно роголистника, который богат разнообразными элементами — от алюминия до циркония. Кроме того, интенсивности некогерентно рассеянного рентгеновского излучения заметно различаются для разных образцов. Наконец, эффективность лазерной абляции изменяется от образца к образцу, из-за чего, например, интенсивности линии углерода при 247.856 нм могут значительно различаться даже для образцов, где содержания углерода близки (Тр-1 и ЛБ-1).

В табл. 1 приведены аналитические линии, использованные для построения градуировочных зависимостей. Во всех случаях аналитическим сигналом служила площадь под контуром линии (контур Лоренца в атомно-эмиссионных спектрах и контур Гаусса в спектрах рентгеновской флуоресценции). Линии выбраны так, чтобы избежать спектральных наложений и обеспечить при этом как можно большую интенсивность сигнала. Сигналы бора обнаружены лишь в растительных образцах. Сигналы хлора, напротив, присутствуют в спектрах всех проб.

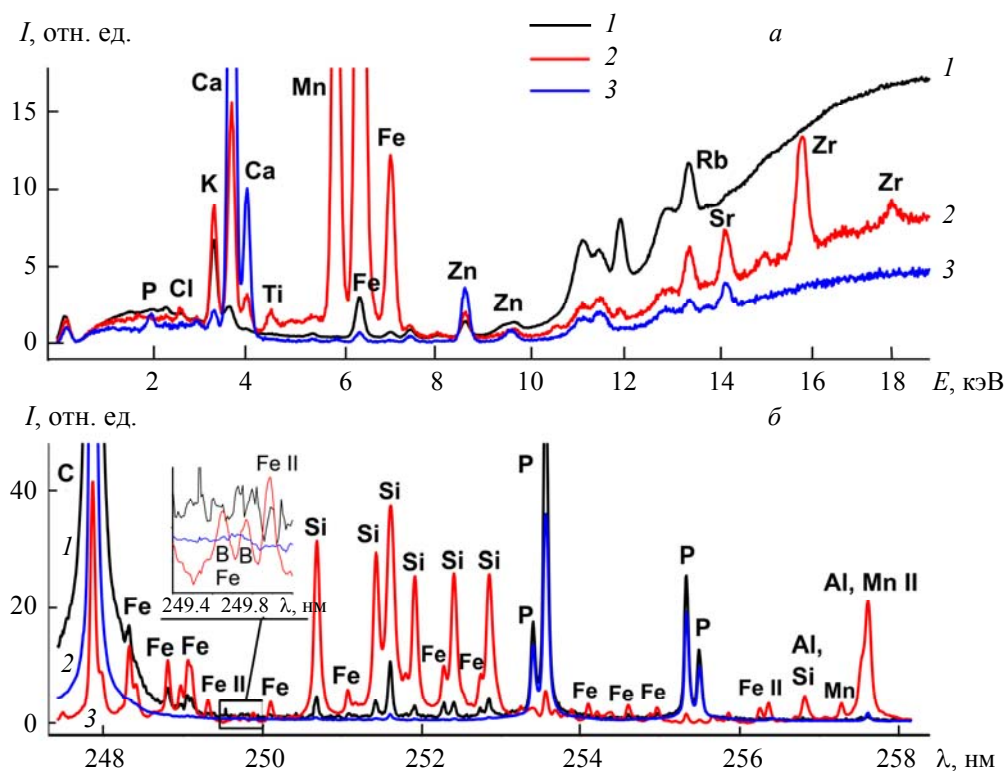


Рис. 1. Спектры биологических материалов (до нормировки), полученные методами РФС (а) и ЛИЭС (б): БОк-2 (1), роголистник из г. Гродно (2) и чешуя щуки из г. Гродно (3); эмиссионный спектр БОк-2 увеличен в 15 раз

Таблица 1. Аналитические линии для построения градуировочных зависимостей

Элемент	Линия АЭ (λ , нм)	E_k , эВ	Линия РФ (энергия, кэВ)
Бор	B I 249.776	4.964	—
Фосфор	P I 255.326	7.176	P K_α : 2.01
Хлор	—	—	Cl K_α : 2.62
Калий	K I 404.414	3.065	K K_α : 3.31
Кальций	Ca I 215.078	5.763	Ca K_β : 4.01
Марганец	Mn II 257.610	4.811	Mn K_α : 5.90
Железо	Fe I 248.814	5.033	Fe K_β : 7.06
Медь	Cu I 324.754	3.817	Cu K_α : 8.05
Цинк	Zn I 213.857	5.796	Zn K_α : 8.64
Стронций	Sr II 407.771	0.687	Sr K_α : 14.16

Примечание. АЭ — атомная эмиссия, РФ — рентгеновская флуоресценция.

В связи с описанными выше особенностями образцов и их спектров необходимо нормировать сигналы перед построением градуировочных зависимостей. Для этого использовали интенсивности (площади) сигнала некогерентно рассеянного излучения в диапазоне 16.00—35.10 кэВ (в РФС) и эмиссионной линии водорода при 656.279 нм (в ЛИЭС). На рис. 2 приведены градуировочные зависимости для стронция и калия (сигналы Sr K_α и K I 404.414 нм). Зависимости характеризуются хорошей линейностью; пределы обнаружения 6 и 60 мкг/г. Результаты определения тех же элементов в биологических образцах, отобранных в черте г. Гродно, приведены в табл. 2 и представляют собой пример того, как ЛИЭС и РФС дополняют друг друга. Для сравнения приведены результаты независимого анализа методом АЭС-ИСП. В случае стронция данные РФС хорошо согласуются с данными независимого анализа, ЛИЭС дает значительное занижение. Напротив, для калия результаты ЛИЭС в целом лучше согласуются с результатами АЭС-ИСП, а РФС дает существенное завышение. Следует отметить, что содержание стронция в тканях щуки меньше, чем в тканях леща; для калия наблюдается обратная закономерность. Наибольшее содержание стронция наблюдается в плавниках и чешуе (ср. [14]), наименьшее — в мышцах и печени. Для калия имеет место обратное. Полные результаты для остальных элементов не приведены по причине их существенного объема (доступны на [dx.doi.org/10.5281/zenodo.7705633](https://doi.org/10.5281/zenodo.7705633)). Содержание железа в корневищах и стеблях хвощей различается более чем на порядок; схожая картина наблюдается и для марганца. Среди всех тканей рыб наибольшее накопление меди и железа наблюдается в печени (ср. [2]). Марганец ведет себя подобно стронцию (см. выше). Накопление цинка в тканях леща (в отличие от тканей щуки) увеличивается от мягких тканей к плавникам.

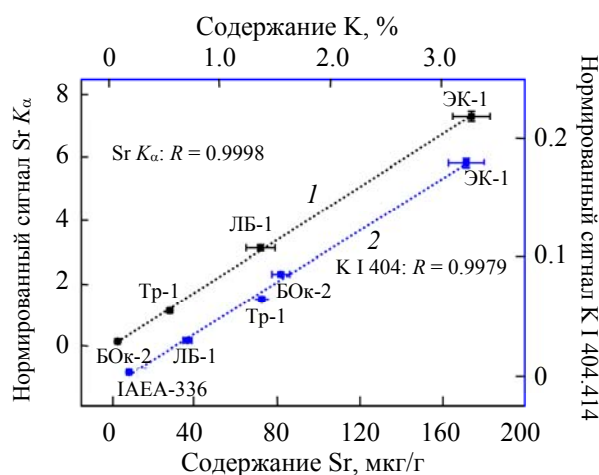


Рис. 2. Градуировочные зависимости для линий Sr K_α (1) и K I 404.414 нм (2)

Т а б л и ц а 2. Результаты элементного анализа биологических образцов, отобранных в черте г. Гродно

Образец		Стронций, мкг/г			Калий, мас. %		
		РФС	ЛИЭС	АЭС-ИСП	РФС	ЛИЭС	АЭС-ИСП
Хвощ	корневища	70±2	24±2	71±18	1.5±0.2	0.80±0.03	0.5±0.1
	стебель	71±2	29±1	64±17	2.4±0.4	1.09±0.02	0.62±0.16
Роголистник		141±3	67±1	102±27	1.0±0.2	5.29±0.06	2.5±0.7
Лещ	мышцы	9.3±2.8	—	13.2±3.4	—	1.77±0.03	1.3±0.3
	печень	—	—	7.9±2.1	4.3±1.2	1.30±0.03	0.66±0.17
	кости	173±4	24±1	169±44	4.8±1.4	0.89±0.02	0.8±0.2
	чешуя	276±6	82±1	260±68	0.66±0.15	0.43±0.02	0.28±0.07
	плавники	—	84±1	322±84	1.2±0.2	0.46±0.02	0.24±0.06
Щука	мышцы	—	—	9.0±2.3	—	2.27±0.04	1.4±0.4
	печень	—	—	12.3±3.2	—	1.88±0.04	1.5±0.4
	кости	84±2	10.3±1.6	98±26	4.4±1.2	1.13±0.02	1.2±0.3
	чешуя	133±3	36±1	108±28	1.2±0.2	0.39±0.02	0.30±0.08
	плавники	144±3	91±1	149±39	1.4±0.2	0.62±0.02	0.4±0.1

П р и м е ч а н и е. Прочерки означают, что расчетная концентрация более чем в два раза отличается от ближайшей крайней точки градуировки.

Исследованные нами водные растения, особенно роголистник, оказались богаты минеральными компонентами (в том числе Fe и Mn), что согласуется с данными [40—42]. В этом они схожи с водорослями, которые также обладают выраженной способностью к накоплению элементов из окружающей их морской воды (так, концентрации K, S и Mn в ламинарии выше, чем в морской воде, в 25.5, 31 и 1450 раз соответственно [43]; доля минерального остатка в водорослях весьма высока (16—53 % сухой массы [3])).

Оценку аналитических возможностей используемых методик с точки зрения величины систематической погрешности можно дать на основе интегральных характеристик — метрик, с помощью которых проводится сравнение измеренных величин с аттестованными значениями или данными независимого анализа: средней относительной погрешности, средней абсолютной погрешности, манхэттенской дистанции, евклидова расстояния и др. [44, 45]. Воспользуемся следующей метрикой [46]:

$$d = \sqrt{\sum_{s=1}^N \left(\frac{C_s - M_s}{C_s} \right)^2},$$

где s — номер определяемого компонента (или номер образца при условии, что рассматривается один и тот же компонент); N — число компонентов (или образцов); C — данные независимого анализа (результаты АЭС-ИСП); M — измеренное значение (результаты ЛИЭС или РФС). Чем меньше d , тем меньше систематическая погрешность анализа. В табл. 3 приведены значения d для каждого элемента во всех образцах, для которых имелись данные независимого анализа (образцы, отобранные в черте г. Гродно): для всех образцов; только для твердых животных тканей (плавников, костей, чешуи); для объединенной выборки мягких животных тканей (печени, мышц) и растений. Бор и хлор в табл. 3 отсутствуют, так как для них нет данных независимого анализа.

Химические элементы в табл. 3 расположены в порядке увеличения их атомного номера. Как видно, при определении K, Ca, Mn, Fe и Cu ЛИЭС имеет преимущество в правильности результатов анализа независимо от матрицы (за исключением марганца в твердых тканях, где РФС дает сопоставимую правильность, вероятно, в силу более высокого содержания марганца в данных тканях). Цинк в целом лучше определяется методом РФС, однако для мягких тканей ЛИЭС дает сопоставимые результаты. Стронций точнее определяется методом РФС как относительно тяжелый элемент с высоким сечением поглощения рентгеновского излучения. Наконец, правильность результатов РФС и ЛИЭС для фосфора примерно одинакова. Из расчетов для фосфора почти полностью выпадают данные по твердым тканям, так как содержание фосфора в них далеко выходит за пределы нашей градуировки. Таким образом, в данном случае табл. 3 отражает ситуацию для растений и мягких тканей рыб.

Кроме того, значение метрики d для среднего арифметического результатов РФС и ЛИЭС для марганца в твердых тканях (0.4) и цинка в мягких тканях (1.1) существенно ниже, чем для каждого из методов в отдельности. Соответственно, для этих элементов можно рекомендовать усреднение результатов обоих методов. В целом видно, что ЛИЭС имеет преимущество в правильности при определении относительно легких элементов (вплоть до меди), РФС — более тяжелых элементов (цинка и стронция). Этот вывод справедлив для твердых (минерализованных) и для мягких тканей.

Т а б л и ц а 3. Значения метрики d для образцов, отобранных в черте г. Гродно, с учетом данных независимого анализа

Элемент	Все образцы		Твердые животные ткани		Мягкие ткани и растения	
	ЛИЭС	РФС	ЛИЭС	РФС	ЛИЭС	РФС
P	1.2	0.94	0.67	—	1.0	0.94
K	2.3	10.4	1.2	7.9	2.0	6.7
Ca	1.7	6.4	1.3	—	1.1	6.4
Mn	2.3	3.4	0.78	0.86	2.1	3.3
Fe	1.3	7.4	—	—	1.3	7.4
Cu	2.7	11.0	1.6	7.1	2.3	8.4
Zn	2.0	1.5	1.3	0.41	1.6	1.5
Sr	2.0	0.56	1.8	0.28	0.93	0.49

П р и м е ч а н и е. Прочерки означают недостаток данных для расчета (см. табл. 2). Жирным шрифтом выделен предпочтительный метод анализа.

Закключение. Методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии проведен элементный анализ тканей и органов растений хвоща и роголистника, рыб леща и щуки. При анализе с помощью градуировочных зависимостей необходима нормировка аналитических сигналов на интенсивность некогерентно рассеянного излучения (в рентгенофлуоресцентной спектроскопии) и на интенсивность линии водорода H_{α} серии Бальмера (в лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии) для учета матричных эффектов. Сравнение полученных результатов с данными атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в качестве референтных (с помощью количественной метрики) показало, что лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия превосходит рентгенофлуоресцентную спектроскопию в правильности результатов для относительно легких элементов (P, K, Ca, Mn, Fe и Cu). При определении более тяжелых элементов (Zn и Sr) более достоверные результаты дает метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Данные выводы согласуются с существующими представлениями об аналитических возможностях используемых методов. Сочетание методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии и лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии позволяет расширить круг определяемых элементов и в некоторых случаях (для P, K, Mn, Fe, Zn, Sr) избежать химического разложения пробы, что важно для упрощения процедуры экологического мониторинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-04036) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Б21РМ-085).

- [1] С. М. Wood. Fish Physiology, Eds. C. M. Wood, A. P. Farrell, C. Brauner, **31**, Academic Press (2011) 1—51
- [2] Т. И. Моисеенко. Геохимия, № 3 (2015) 222—233
- [3] И. В. Кизеветтер. Биохимия сырья водного происхождения, Москва, Пищевая промышленность (1973)
- [4] Н. И. Сушков, Н. В. Лобус, И. В. Селивёрстова, Т. А. Лабути. Опт. и спектр., **128**, № 9 (2020) 1231—1237 [N. I. Sushkov, N. V. Lobus, I. V. Seliverstova, T. A. Labutin. Opt. and Spectrosc., **128**, N 9 (2020) 1343—1349]
- [5] N. I. Sushkov, G. Galbács, K. Fintor, N. V. Lobus, T. A. Labutin. Analyst, **147** (2022) 3248—3257
- [6] N. I. Sushkov, G. Galbács, P. Janovszky, N. V. Lobus, T. A. Labutin. Sensors, **22** (2022) 8234

- [7] J. Ylikörkkö, G. N. Christensen, H. J. Andersen, D. Denisov, P.-A. Amundsen, P. Terentjev, E. Jelkänen. Environmental Monitoring Programme for Aquatic Ecosystems in the Norwegian, Finnish and Russian Border Area. Updated Implementation Guidelines, Centre for Economic Development, Transport and the Environment for Lapland (2015)
- [8] N. A. Panichev, S. E. Panicheva. Food Chemistry, **166** (2015) 432—441
- [9] R. R. Rasmussen, R. V. Hedegaard, E. H. Larsen, J. J. Sloth. Analyt. Bioanalyt. Chem., **403**, N 10 (2012) 2825—2834
- [10] T. I. Moiseenko, L. P. Kudryavtseva. Environ. Poll., **114**, N 2 (2001) 285—297
- [11] N. A. Gashkina, T. I. Moiseenko, L. A. Shuman, I. M. Koroleva. Ecotoxic. Environ. Safety, **239** (2022) 113659
- [12] M. O. Varrà, S. Ghidini, L. Husáková, A. Ianieri, E. Zanardi. Foods, **10**, N 2 (2021) 270
- [13] O. Y. Song, M. A. Islam, J. H. Son, J. Y. Jeong, H. E. Kim, L. S. Yeon, N. Khan, N. Jamila, K. S. Kim. Meat Sci., **172** (2021) 108344
- [14] T. I. Moiseenko, N. A. Gashkina, Y. N. Sharova, L. P. Kudryavtseva. Ecotoxic. Environ. Safety, **71**, N 3 (2008) 837—850
- [15] M. B. Bueno Guerra, C. E. G. R. Schaefer, G. G. A. de Carvalho, P. F. de Souza, D. S. Júnior, L. C. Nunes, F. J. Krug. J. Analyt. At. Spectrom., **28**, N 7 (2013) 1096—1101
- [16] П. М. Фарков, А. Л. Финкельштейн. Аналитика и контроль, **6**, № 4 (2002) 485—489
- [17] A. Hokura, E. Harada. Metallomics: Recent Analytical Techniques and Applications, Eds. Y. Ogra, T. Hirata, Tokyo, Springer Japan (2017) 125—145
- [18] Г. А. Леонова, В. А. Бобров. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов, Новосибирск, Гео (2012)
- [19] R. A. Rezk, A. H. Galmed, M. Abdelkreem, N. A. Abdel Ghany, M. A. Harith. J. Adv. Res., **14** (2018) 1—9
- [20] Y. Zhang, T. Zhang, H. Li. Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **181** (2021) 106218
- [21] K. Rawat, N. Sharma, V. K. Singh. X-Ray Fluorescence in Biological Sciences, Wiley online Books (2022) 1—20
- [22] F. M. Peinado, S. M. Ruano, M. G. B. González, C. E. Molina. Geoderma, **159**, N 1 (2010) 76—82
- [23] G. G. Arantes de Carvalho, M. B. Bueno Guerra, A. Adame, C. S. Nomura, P. V. Oliveira, H. W. Pereira de Carvalho, D. Santos, L. C. Nunes, F. J. Krug. J. Analyt. At. Spectrom., **33**, N 6 (2018) 919—944
- [24] D. Santos, L. C. Nunes, G. G. A. de Carvalho, M. da S. Gomes, P. F. de Souza, F. de O. Leme, L. G. C. dos Santos, F. J. Krug. Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **71-72** (2012) 3—13
- [25] R. Zeisler. Fresenius' J. Analyt. Chem., **360**, N 3 (1998) 376—379
- [26] G. Galbács. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Biological, Forensic and Materials Sciences, Cham, Springer International Publishing (2022)
- [27] N. B. Zorov, A. A. Gorbatenko, T. A. Labutin, A. M. Popov. Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **65**, N 8 (2010) 642—657
- [28] L. C. Peruchi, L. C. Nunes, G. G. A. de Carvalho, M. B. B. Guerra, E. de Almeida, I. A. Rufini, D. Santos, F. J. Krug. Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **100** (2014) 129—136
- [29] A. M. Popov, T. F. Akhmetzhanov, S. M. Zaytsev, A. N. Drozdova, I. A. Kalko, T. A. Labutin. J. Analyt. At. Spectrom., **37**, N 10 (2022) 2144—2154
- [30] F. O. Leme, D. M. Silvestre, A. N. Nascimento, C. S. Nomura. J. Analyt. At. Spectrom., **33**, N 8 (2018) 1322—1329
- [31] Определение массовой доли химических элементов в пробах животного и растительного происхождения рентгенофлуоресцентным методом на приборе СЕР-01: МВИ.МН 3272-2009, Минск, МГЭУ (2009)
- [32] Описание типа средств измерений № 44726-10: спектрометры энергий рентгеновского излучения СЕР-01, ВНИИФТРИ (2010), <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/355615>
- [33] C. Aragon, J. A. Aguilera, F. Penalba. Appl. Spectrosc., **53**, N 10 (1999) 1259—1267
- [34] Е. В. Смирнова, О. В. Зарубина. Стандартные образцы, № 3 (2014) 45—57
- [35] Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами. ПНД Ф 16.2.2.2.3.71-2011, Москва, ФБУ “ФЦАО” (2011)

-
- [36] **Д. Кремерс, Л. Радziemски.** Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, Москва, Техносфера (2009)
- [37] **K. Rawat, N. Sharma, V. K. Singh.** X-Ray Fluorescence in Biological Sciences, Wiley Online Books (2022) 1—20
- [38] **R. van Grieken, A. Markowicz.** Handbook of X-ray Spectrometry, New York and Basel, Marcel Dekker (2002)
- [39] **Г. В. Павлинский.** Основы физики рентгеновского излучения, Москва, Физматлит (2007)
- [40] **А. В. Подкорытова, Т. И. Вишневская.** Парафармацевтика. Фармацевтический бюл., № 2 (2003) 22—23
- [41] **Е. В. Лысенко.** Комплексная оценка химического состава экосистем малых озёр восточного Сихотэ-Алиня, дис. ... канд. геогр. наук, Владивосток, ТИГ ДВО РАН (2018)
- [42] **A. J. Muztar, S. J. Slinger, J. H. Burton.** Canad. J. Plant Sci., **58**, N 3 (1978) 851—862
- [43] **А. П. Виноградов.** Полное собрание трудов в 18 т. Т.1. Химический элементарный состав организмов моря, Москва, РАН (2020)
- [44] **E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi.** Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **65**, N 1 (2010) 1—14
- [45] **Z. Hu, D. Zhang, W. Wang, F. Chen, Y. Xu, J. Nie, Y. Chu, L. Guo.** TrAC, Trends Anal. Chem., **152** (2022) 116618
- [46] **J. A. Aguilera, C. Aragón, G. Cristoforetti, E. Tognoni.** Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **64**, N 7 (2009) 685—689