

УДК 543.422.8

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИК АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ (TXRF)

А.Г. Ревенко

*Институт земной коры СО РАН
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128
xray@crust.irk.ru*

Поступила в редакцию 26 апреля 2009 г.

В обзоре рассмотрены особенности применения рентгенофлуоресцентного метода анализа с полным внешним отражением (TXRF) для исследования геологических образцов. Кратко обсуждены исторические этапы развития метода TXRF, представляющего в настоящее время универсальный способ определения содержаний следов элементов в образцах различного типа (жидкости, порошки). Для получения количественных данных используются простые приёмы градуирования. Рассмотрены примеры применения TXRF в различных областях исследования. Основное внимание в обзоре уделено возможностям исследования с помощью TXRF порошковых проб.

Ключевые слова: рентгеноспектральный флуоресцентный анализ с полным внешним отражением (TXRF), этапы развития аппаратной базы, приготовление излучателей, количественный анализ геологических образцов

Ревенко Анатолий Григорьевич – доктор технических наук, заведующий Аналитическим центром Института земной коры СО РАН, г. Иркутск.

Область научных интересов – рентгенофизика; рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов и объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность.

Автор 290 научных публикаций.

Введение

В обзоре рассмотрены особенности применения варианта рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) с полным внешним отражением (TXRF) для исследования геологических образцов. Кратко обсуждены исторические вехи развития аппаратной базы этого варианта. В настоящее время TXRF представляет собой универсальный способ определения содержаний следов элементов в образцах различного типа. Исследуются как жидкости, так и порошковые образцы. Особенно просто приготовить излучатель из жидкой пробы. От 5 до 50 мкл исследуемого образца наносится на отражатель и высушивается. Отражатель чаще всего изготавливают из чистого кварца или акрилового стекла. Порошковые мелкодисперсные пробы готовят в виде суспензии. Для получения количественных данных используются простые приёмы градуирования. В литературе можно найти большое число примеров применения TXRF в различных областях исследования: при оценке состояния окружающей среды, в биологии, при контроле загрязнений полупроводнико-

вых материалов, при исследовании культурных ценностей и др. Однако применение TXRF при решении геологических задач отмечается сравнительно редко. Основное внимание в обзоре уделено возможностям исследования с помощью TXRF порошковых проб.

Настоящее сообщение представляет собой дополненный текст доклада, сделанного на второй Международной конференции "X-ray Analysis" (сентябрь 2009 г., Монголия, г. Улан-Батор).

Принцип метода

Принцип рентгенофлуоресцентного метода анализа с полным внешним отражением заключается в том, что при падении первичного излучения на подложку с образцом под очень маленьким углом ($0.3-0.6^\circ$) оно отражается атомами верхнего слоя излучателя под действием эффекта полного внешнего отражения [1-3]. Рис. 1 иллюстрирует принцип рассматриваемого варианта РФА. Часть излучения первичного пучка поглощается атомами исследуемого образца, нанесённого в виде тонкого слоя на специаль-



Рис. 1. Принцип действия рентгеновского спектрометра с полным внешним отражением

ный отражатель. Характеристическое флуоресцентное излучение от образца регистрируется полупроводниковым детектором. Детектор размещается над образцом. При таком варианте детектором регистрируется в основном флуоресцентное излучение. Если в дополнение к этому первичное излучение монохроматизируется, например, с использованием многослойных кристаллов, то для регистрируемого спектра получается очень низкий уровень фона. Одновременно регистрируется спектр для всего диапазона определяемых элементов, например, от натрия или алюминия до урана. Теоретические основы TXRF детально описаны в многочислен-

ных статьях и обзорах, аппаратура доступна, преимущества и недостатки понятны.

Отметим следующие этапы в развитии TXRF:

1. В 1923 г. А. Комптон впервые описал явление полного внешнего отражения падающего под малым углом к поверхности образца первичного излучения [4]. Теоретические оценки подтвердились экспериментальными результатами. В нашей стране А.И. Алиханов в начале 30-х годов прошлого века выполнил исследования полного внешнего отражения для тонких слоёв металла, используя монохроматическое излучение [5].

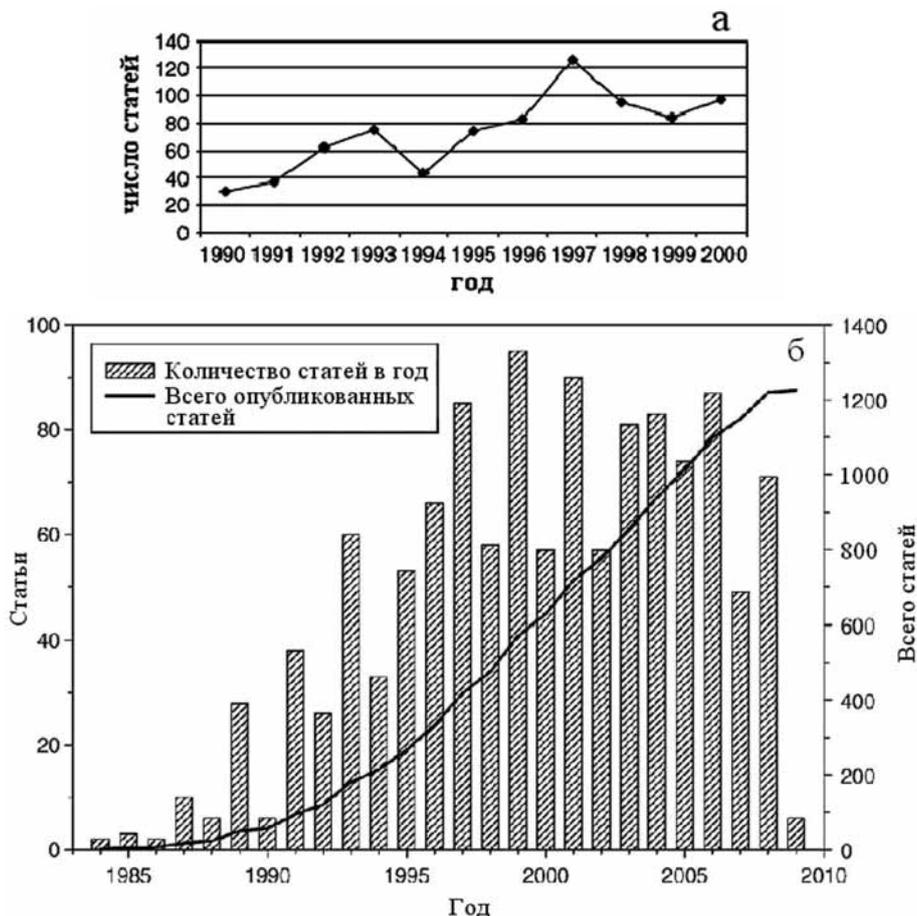


Рис. 2. Изменение ежегодного числа публикаций по варианту рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением: а – данные из работы [9], б – [11]

2. Началом второго этапа считается публикация Y. Yoneda и T. Horiuchi в 1971 г. [6], в которой авторы рассмотрели возможность применения этого физического явления для целей рентгеноспектрального анализа. Одновременно зарегистрированы абсолютные количества порядка 100 нг Cr, Fe, Ni и Zn. Вычисленные пределы обнаружения оказались равными 1.9, 1.7, 1.5 и 5.1 нг соответственно. Перспективная идея не сразу обратила на себя внимание и была переоценена лишь в конце 70-х - начале 80-х гг. P. Wobrauschek и H. Aiginger в Австрии [7], а также J. Knoth и H. Schwenke в Германии [8]. Эти исследователи разработали и изготовили первые прототипы спектрометров для TXRF. Первая коммерчески доступная установка была предложена фирмой Rich. Seifert Co. (Германия) в 1980 г. Размер TXRF-модуля составлял: длина 11 см, ширина 3-5 см. Это очень компактная установка обеспечивала высокую интенсивность излучения, падающего на образец. Промышленный выпуск модуля в совокупности с разработкой приемлемых способов подготовки излучателей привели к быстрому расширению областей применения TXRF при определении следов элементов в геологии, биологии и контроле состояния окружающей среды. В этот период ежегодное число публикаций по TXRF не превышало 10.

3. Для последующего периода характерно бурное расширение исследований по TXRF. Это нашло отражение в существенном росте (до 100 статей) [9-11] ежегодного числа публикаций (рис. 2, а и б). Видно, что эти оценки достаточно близки. Начало третьего периода можно приурочить к середине 80-х годов. В 1984 г. H. Aiginger выступил на Денверовской конференции с лекцией на тему "Total reflectance x-ray

spectrometry", а в 1986 г. A. Prange организовал в научном городке Geesthacht близ Гамбурга первую конференцию (Workshop) по рентгеновской спектроскопии с полным внешним отражением. На этой встрече было решено использовать акроним TXRF для этого варианта XRF (РФА). Достижения этого периода достаточно детально изложены в обзоре Ch. Strelt [12]. Дополнительную информацию можно найти в обзорах [10, 11, 13-21] и книгах [3, 22-25].

Аппаратура

Более полно схематическое устройство TXRF установок представлено на рис. 3 [26]. При сравнении с рис. 1 мы видим, что добавились рентгеновская трубка, два коллиматора, ограничивающих первичный пучок, и вакуумная камера, в которую помещены образец с отражателем и детектор. Обычно для TXRF используются рентгеновские трубки с линейным фокусом длиной 8-12 мм и шириной порядка 40 микрон. Подобное решение необходимо для того, чтобы обеспечить мощный поток фотонов с небольшим угловым расхождением.

Важным усовершенствованием TXRF является предложение использовать второй отражатель, так называемый cut-off reflector, для подавления уровня тормозного излучения с энергией, превышающей энергию характеристического излучения рентгеновской трубки [26-28]. Это позволило существенно снизить пределы обнаружения, например для Sr до 4 нг в случае возбуждения излучением острофокусной трубки с Mo-анодом. Стандартный модуль для TXRF, разработанный Wobrauschek P. в Atominstutute (Вена, Австрия), и получивший название WOB1-модуля, используется в настоя-



Рис. 3. Схематическое устройство TXRF установок

щее время в лабораториях более 50 стран [29]. Подобный спектрометр был установлен в 1993 г. в ЛЯИ Монгольского Национального университета. Это был по тем временам современный спектрометр с очень хорошими аналитическими характеристиками.

В работе Schuster M. [30] сделана оценка возможности применения в спектрометре TXRF многослойного отражателя. Многослойный отражатель состоит из очень тонких слоёв материалов с разной плотностью, избирательно отражающих фотоны, длины волн которых удовлетворяют условиям закона Брэгга-Вульфа. Хотя этот диспергирующий элемент имел более широкую кривую отражения, тем не менее, он обеспечивал существенное повышение интенсивности отражённого монохроматического пучка. В современных спектрометрах на основе TXRF этот вариант получил наиболее широкое применение. Авторы ряда работ исследовали варианты с изогнутыми кристаллами и многослойными отражателями [31-34]. Краткий обзор теории и практики применения многослойных отражателей сделан в работе [35]. Отметим здесь также работы В. Егорова и др. по применению плоских волноводов [36-40]. Идея плоских волноводов использована в ряде работ, в частности, [41-45].

В 90-е годы прошлого века были опробованы варианты рентгеновских трубок, работающих при напряжении до 100 кВ [46]. Таким путём стремились уменьшить влияние наложения отдельных линий рентгеновского спектра для редкоземельных элементов при использовании в качестве аналитических линий излучения К-серии. Оценки различных вариантов рентгеновских трубок выполнены в [46-48]. Для повышения интенсивности флуоресценции была реанимирована старая идея о применении вращающегося анода [49-54]. На рис. 3 показаны также варианты источников первичного излучения, используемых для возбуждения флуоресценции (дифракционные рентгеновские трубки, рентгеновские трубки с вращающимся анодом, маломощные рентгеновские трубки и синхротронное излучение), и спектральные модификации для монохроматизации

вторичного излучения (многослойный отражатель, кристалл-монохроматор, cut-off зеркало и фокусирующая оптика).

Проблемы определения содержаний элементов с малыми атомными номерами в TXRF исследованы в серии работ Wobrauschek P. и Streli Ch.. Такие поиски во многом повторяют варианты решений, которые оценивались в 50-60-е годы для волновых спектрометров. В первую очередь это относится к созданию вакуума в камере спектрометра (на пути от рентгеновской трубки до образца и детектора). Далее идёт снижение поглощения окошками рентгеновской трубки и детектора, включая варианты безокошечных трубок, например [55], и выбор оптимальных условий возбуждения флуоресценции, в том числе и выбор оптимального для конкретной задачи материала анода. Параллельно с этим проводились разработки, направленные на уменьшение расстояний от рентгеновской трубки до образца и от образца до детектора. Подробную информацию о результатах этих исследований можно найти в оригинальных работах и обзорах Wobrauschek P. и Streli Ch. [12, 21, 29, 55-66].

Bernasconi G. и др. [67] исследовали влияние различных конфигураций TXRF спектрометра на предел обнаружения и интенсивность линий и фона. Авторы оценили для условий измерения в вакууме и на воздухе 4 варианта: возбуждение флуоресценции спектром рентгеновской трубки для близкого и дальнего расположения образца от трубки (А и В), варианты с отражателем типа "cut-off" (С) и с многослойным отражателем (D) для дальнего расположения образца. Вариант (D) с многослойным отражателем приводит к существенному снижению фона для растворов с большим содержанием элементов с малыми атомными номерами и геологических материалов.

Несколько слов необходимо сказать и о развитии полупроводниковых детекторов. Современное состояние этой проблемы отражено в работах [15, 22 (Chapter 4), 24, 68, 69]. Отмечается существенное улучшение параметров в случае SDD-детекторов. Для TXRF важно также значительное уменьшение расстояния образце-

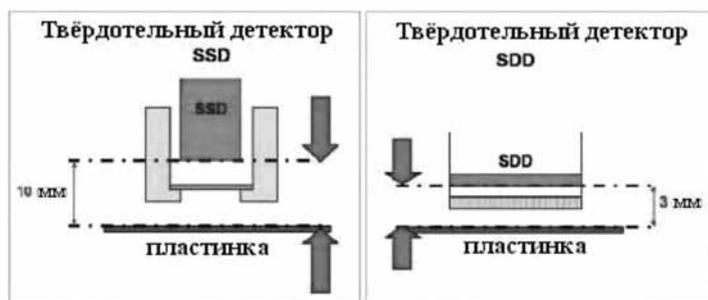


Рис. 4. Уменьшение расстояния между детектором и образцом: SSD – твёрдотельный детектор, например, Si(Li); SDD – кремний-дрейфовый детектор

Таблица

Информация о некоторых TXRF спектрометрах [14]

Компания	Спектрометр	Анализируемые объекты	Тип рентгеновской трубки	Монохроматизация	Детектор	Ссылки
Atomika, Oberschleißheim	8030C 8030W 8200, 8300W	Микро- и следовый анализ. Контроль полупроводниковых материалов	Трубка с Мо/W-анодом, 3 кВт	Двойной многослойный отражатель	Si(Li)	[70, 77-83, 159, 164, 177, 189, 199, 201, 211]
IAEA, Вена	Модуль	Микро- и следовый анализ	Отпаянные рентгеновские трубки, 2.7 кВт	Cut-off отражатель	Si(Li)	[56, 64, 84-106, 174, 175, 181, 184, 192, 202, 217]
Intax, Берлин	PicoTAX	Микро- и следовый анализ	Трубка с Мо-анодом, 40 Вт	Ni/C многослойный отражатель		[107-110, 189]
Bruker, Карлсруэ-Берлин	Picofox	Микро- и следовый анализ	Трубка с Мо-анодом, 40 Вт	Ni/C многослойный отражатель		[110, 111]
Italstructures, Riva del Garda	TX 2000	Микро- и следовый анализ	Трубка с Мо/W-анодом, 2.2 кВт	Si/W многослойный отражатель	Si(Li)	[112-117, 196]
Rigaku, Токио	3750 TXRF TXRF 300	Контроль полупроводниковых материалов	Трубка с вращающимся анодом, 9 кВт	3 многослойных отражателя	Si(Li)	[79, 118-120]
Technos, Осака	TREX 610S, 610T, 620, 630	Контроль полупроводниковых материалов	Трубка с вращающимся анодом, 9 кВт	Изогнутый многослойный отражатель	Si(Li)	[79, 118, 121, 122]
Rich. Seifert Co., Аренсбург	EXTRA II	Микро- и следовый анализ	Отпаянная рентгеновская трубка			[123-143, 166, 198, 208]

детектор (от 10 до 3 мм) для таких детекторов (рис. 4) [15, 70].

В настоящее время несколько фирм и исследовательских групп предлагают TXRF спектрометры различного назначения. Обычно выделяют спектрометры для химического анализа и спектрометры для исследования полупроводниковых структур. В ряде работ можно найти описание установок TXRF, разработанных для решения конкретных задач [34, 40, 71-76]. Краткая информация о характеристиках некоторых серийных TXRF приборов различных фирм (Atomika, IAEA, Intax, Bruker, Italstructures, Technos, Philips, Rigaku) приведена в таблице [14]. Таблица дополнена данными о современных приборах и ссылками на работы, в которых применялись эти спектрометры. Понятно, что для приборов последнего поколения ссылок существенно меньше, чем для тех, которые выпуска-

ются длительное время большими партиями. Кроме этого отметим, что в обзоре рассмотрены лишь отдельные примеры применения TXRF для контроля полупроводниковых материалов. Это объясняет малое количество ссылок на спектрометры фирм Technos и Rigaku. В работе Jimenez R.E.A. [144] обсуждены характеристики отдельных компонентов аппаратуры для выполнения TXRF по состоянию на конец 2000-го года. Отдельно рассмотрены источники возбуждения, оптические элементы для коллимирования и монохроматизации первичного излучения, детекторы для регистрации флуоресцентного излучения и программное обеспечение для управления спектрометром и обработки данных, включая выделение и идентификацию линий, а также и перевод интенсивностей измеренного излучения в концентрации определяемых элементов.

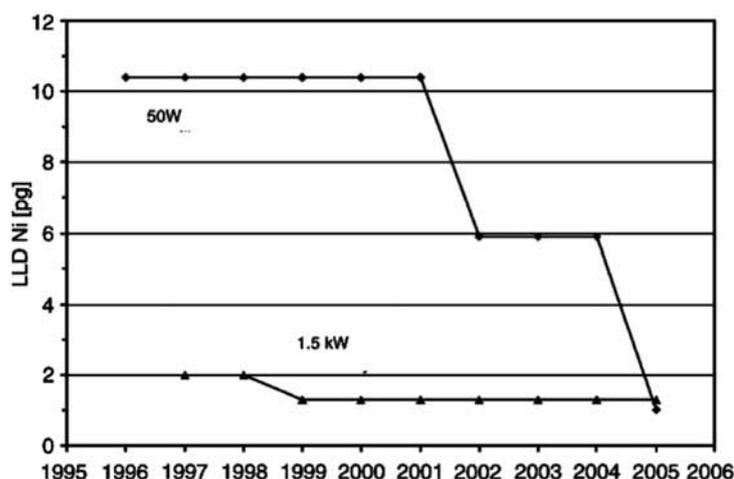


Рис. 5. Сближение величин минимальных пределов обнаружения (LLD) для спектрометров на основе маломощных рентгеновских трубок с аналогичными величинами для больших спектрометров [145]

В недалёком прошлом в основном использовались большие установки с мощностью рентгеновских трубок 3-5 кВт, а в некоторых случаях - до 20 кВт. Тенденцией последних лет является применение маломощных (до 50 Вт) охлаждаемых воздухом рентгеновских трубок в совокупности с детекторами типа SDD или X-Flash с термоэлектрическим охлаждением. Рис. 5 показывает существенное сближение величин минимальных пределов обнаружения (LLD) для спектрометров на основе маломощных рентгеновских трубок с аналогичными величинами для больших спектрометров [145]. Так, например, если в 1997-1998 гг. пределы отличались в 5 раз, то в 2005 г. они практически сравнялись.

В Аналитическом центре ИЗК СО РАН в июле 2009 г. установлен TXRF спектрометр S2 PICOFOX (рис. 6). Это спектрометр настольного типа. Его основные характеристики: габариты 590 x 450 x 300 мм³; масса 37 кг; потребляемая мощность до 150 Вт; металло-керамическая рентгеновская трубка с Mo-анодом и воздушным охлаждением, номинальный режим: потенциал до 50 кВ, сила тока до 750 мкА, мощность до 37 Вт; Ni/C многослойный монохроматор для выделения MoK-излучения (плоский для стан-

дартного варианта прибора и фокусирующий для спектрометра повышенной эффективности); кремний-дрейфовый детектор SDD площадью 10 мм², с энергетическим разрешением 135 эВ для излучения MnK_α-линии. Прибор снабжён кассетой для автоматической подачи образцов (кассета на 25 образцов).

Наиболее важные преимущества спектрометра S2 PICOFOX: пределы обнаружения в ppb-ppm диапазоне; анализ малых количеств материала в диапазоне нг-мкг; одновременное определение содержаний большого числа элементов на уровне следов; отсутствие матричных эффектов и простое выполнение количественного анализа с применением способа внутреннего стандарта (для тонких образцов); возможно применение его как для жидких, так и для твёрдых образцов; низкая стоимость расходных материалов. Области применения спектрометра: в материаловедении, полупроводниковой промышленности, при контроле качества готовых изделий и контроле состояния окружающей среды, в медицине и биотехнологии, при исследовании геологических образцов. Работа спектрометра S2 PICOFOX основана на применении универсального программного обе-



Рис. 6. Внешний вид TXRF спектрометра S2 PICOFOX

спечения "SPECTRA". Справедливости ради необходимо отметить, что портативный TXRF спектрометр, разработанный S. Kunimura и J. Kawai [43-45] массой всего 7 кг с рентгеновской трубкой с W-анодом и мощностью 1 Вт имел параметры хуже, чем у спектрометра S2 PICOFOX.

Существенный прогресс отмечается в случае применения TXRF спектрометров на синхротронах – вариант SRTXRF [12, 13, 17, 18, 21, 23, 24, 65, 146-154]. В частности, в обзоре Streltsov K. [150] подчёркивалось, что при выделении широкой области энергий, которую можно легко отрегулировать с помощью многослойного монохроматора, получали нижние пределы обнаружения в области фемтограмм для элементов со средним атомным номером Z. Однако техническое оснащение этого направления не рассматривается в настоящем обзоре вследствие ограниченного применения такого варианта при решении геологических задач: анализ природной воды [147, 148, 153], донных отложений [151-153] и загрязнённой воды из района нефтедобычи [154]. Некоторые методические особенности варианта СИРФА обсуждены в работе [155].

Особенности приготовления излучателей

Стандартный вариант приготовления излучателя для TXRF предполагает получение тонких образцов. При этом устраняется проблема взаимных влияний элементов на результаты определений. В случае жидкой пробы фиксированное её количество наносится пипеткой на отражатель и высушивается. Такой способ неприемлем для проб, для которых сушка невозможна или же при сушке происходит улетучивание части компонентов пробы. Следует

помнить о проблеме представительности, которая обостряется при работе с малыми порциями вещества [3, 156]. Как и в общем случае рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией спектра (**WD XRF**), для гомогенизации неоднородных проб обычно рекомендуется их измельчение, истирание или растворение [2, 3, 156]. Разумеется, что при выполнении этих процедур возможно внесение загрязнений. Например, происходит натирание материала корпуса или шаров измельчающего устройства (в случае стали, это Fe, Cr, Mn, Ni и др., в случае карбида вольфрама – W и т.д., см. [2]). Соответственно, при растворении необходимо обращать внимание на чистоту применяемых реактивов. Варианты оптимизации процедуры разложения твёрдых проб (в том числе, горных пород, почв и отложений) рассмотрены Dargie M. и др. [157].

Ряд примеров простой подготовки проб для нестандартных материалов приведён в обзоре A. Von Bohlen [11]. Это, например, отбор небольшого количества краски с картины с помощью сухой ватной палочки.

В качестве материала отражателя используют чистый кварц, кремний, германий, сапфир [129], ниобий, тантал, perspex (акрил) [21, 158]. Естественно, что в TXRF-спектре будет присутствовать излучение элементов, из которых состоит отражатель. Perspex и сапфир (Al_2O_3) являются перспективными материалами отражателя при необходимости определения кремния. Perspex состоит из элементов с малыми атомными номерами – водорода, углерода и кислорода, которые обычно не исследуются с помощью TXRF [158]. Отмечаются только незначительные загрязнения железом и медью. На рис. 7 для сравнения представлены спектры

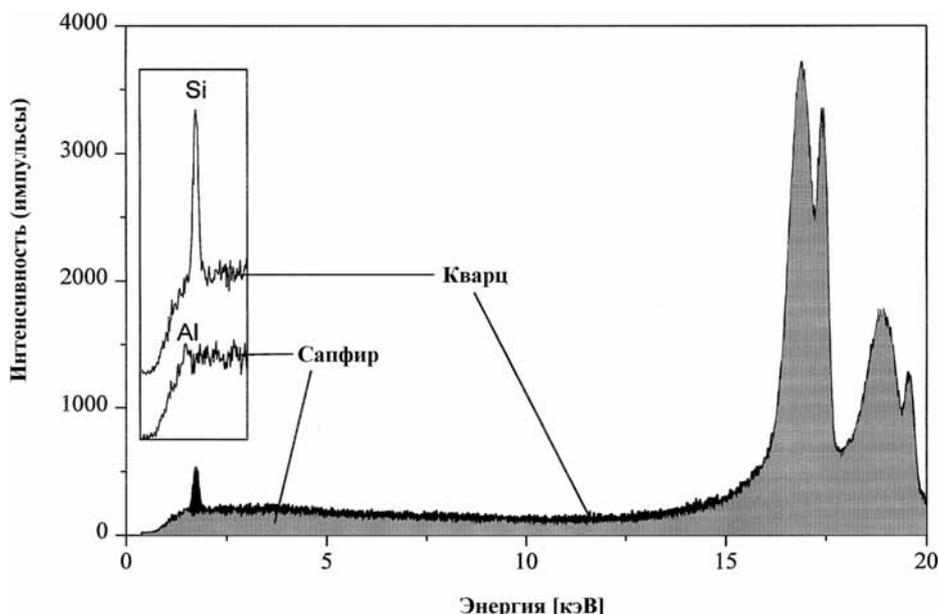


Рис. 7. Спектры холостого опыта для отражателей из сапфира и кварцевого стекла [129]

холостого опыта для отражателей из сапфира и кварцевого стекла [129].

Несколько слов нужно сказать о толщине нанесённого на рефлектор материала. При измерениях для элементов с малыми атомными номерами необходимо оценивать предельную поверхностную плотность материала на отражателе, соответствующую критерию тонкого слоя [3, 92, 156].

Примеры использования для проведения TXRF непосредственно порошкового материала сравнительно немногочисленны. Таким путём исследуют лаки и краски, пыль, собранную в атмосфере, глины, почвы и отложения, Al-порошки и мелкие осколки стекла [159].

Для приготовления излучателей из порошковых проб глин, почв и отложений в ряде работ использовали суспензии [83, 85, 94, 108, 109, 124, 134, 135, 159, 160]. На возможность приготовления для TXRF излучателей из твёрдых проб, например, из порошкового материала, указывали авторы ранней работы Knoth J. и др. [8]. Ряд авторов использовали обработку суспензии ультразвуком в течение 30 минут для предотвращения образования сегрегаций [94, 134, 135, 160] или для разложения растительных материалов [95]. Аналогичным образом готовили суспензию из порошка керамического материала – оксида алюминия [83]. От 5 до 50 мг порошка Al_2O_3 помещали в пластиковые трубки и добавляли 5 мл раствора, содержащего 2,5 мкл Triton X-100 в 50 мл воды. Смесь гомогенизировалась ультразвуком в течение 20 с.

После этого 10 мкл суспензии наносили микропипеткой на кварцевый отражатель (диаметр 30 мм). На следующей стадии добавляли 1 мкл раствора Co (внутренний стандарт) с содержанием его 10 мг/л. После высушивания образца на отражателе в течение 20 минут ИК-лампой излучатель можно было помещать в прибор. В работе даны рекомендации по выбору оптимального соотношения пробы и раствора Triton X-100. Использование суспензий из порошковых проб представляется естественным при исследовании геологических материалов.

Изделия из Богемского стекла 16 века исследовали M. Wegstein и др. [127] с помощью TXRF спектрометра EXTRA II. Авторы сравнивали несколько стеклянных изделий близких по времени и месту изготовления. Небольшие зёрна (менее 100 мг) высверливались с помощью алмазного сверла. При изучении каждого типа стекла использовали 3 параллельных образца массой несколько микрограмм и крупностью зёрен в несколько микрон. Исследуемый материал помещали на подложку из плексигласа. Каждый образец измеряли дважды (потенциал 50 кВ, сила тока 5-38 мА, экспозиция 200 с). На рис. 8 представлены TXRF-спектры для трёх образцов стекла (A, B и C), полученные в этой работе. Видно отличие интенсивностей Mn и Fe, K и Ca, а также следов Rb, Sr и Pb. Существенное отличие содержаний ряда элементов для исследуемых образцов позволило однозначно ответить на поставленные исследователями вопросы об их принадлежности даже при использовании

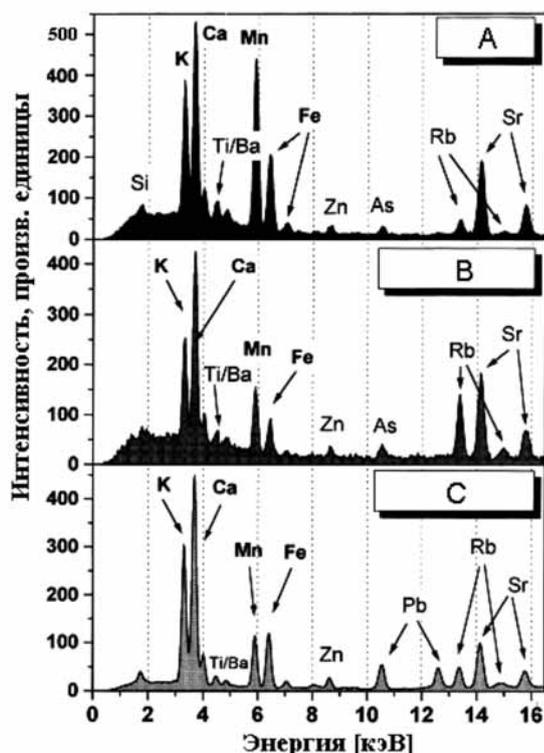


Рис. 8. TXRF-спектры трёх образцов стекла [127]

простой подготовки проб и качественной оценке интенсивностей пиков отдельных линий. Представляется очевидной возможность применения такого подхода при проведении некоторых геологических исследований.

Очевидно, что в случае применения излучателей, приготовленных из порошков или мелких зёрен твёрдого материала, идеально гладкой поверхности не получится, и условия для полного внешнего отражения первичного излучения будут нарушаться. Это приведёт к повышению интенсивности фона и соответственно к ухудшению пределов обнаружения. Однако, как показывает практика, при решении некоторых задач даже при таком способе подготовки проб можно получать приемлемые результаты. К сожалению, в опубликованных работах не представлено данных по оценке снижения контрастности для разных приёмов приготовления излучателей при условии одинаковой поверхностной плотности нанесённого на отражатель исследуемого материала. Отметим здесь исследования, выполненные Peschel В.У. и др. [83] для образцов из порошка Al_2O_3 . Результаты исследований этих авторов показали, что пределы обнаружения улучшаются для суспензий, приготовленных из порошков с меньшей крупностью частиц.

Количественный анализ

Количественные определения в TXRF выполняют в большинстве случаев с использованием способа внутреннего стандарта. Внутренний стандарт позволяет уменьшить влияние неоднородности распределения исследуемого материала на отражателе. В качестве внутреннего стандарта выбирают обычно элемент, не содержащийся в пробах. Чаще всего это Со, Ga, Se или Y. Концентрация элемента внутреннего стандарта подбирается такой, чтобы она была близка к содержаниям определяемых элементов.

Для снижения влияния неоднородности распределения материала на отражателе вполне оправдано применение способа стандарта-фона. Такой подход использован в работах [90, 91, 97] при исследовании полимерных материалов.

В практике TXRF используется понятие относительных чувствительностей элементов. Чувствительность обычно оценивается сравнением экспериментальных интенсивностей аналитических линий определяемого элемента и элемента сравнения. Их отношение нормируется на отношение концентраций этих элементов в образце. Очевидно, что относительные интенсивности будут определяться спектральным распределением возбуждающего излучения, геометрическими условиями эксперимента и ве-

личинами фундаментальных параметров сравниваемых элементов: выходом флуоресценции, вероятностью ионизации, массовыми коэффициентами поглощения первичного и флуоресцентного излучения и др. Теоретическое обоснование возможности использования данных о содержании одного элемента для определения содержания большой группы элементов сделано в работах [2, 161]. В этих и последующих работах выполнена экспериментальная проверка этого подхода для насыщенных излучателей в случае энергодисперсионного анализа. Естественно, что для насыщенных и тонких излучателей зависимости относительных интенсивностей от атомного номера определяемого элемента или от энергии флуоресцентного излучения исследуемых элементов будут отличаться. В качестве примера на рис. 9 представлена подобная зависимость для случая возбуждения флуоресценции первичным излучением рентгеновской трубки с Мо-анодом [8]. Видно, что относительные интенсивности для излучения K-серии в 2-3 раза выше, чем для излучения L-серии. Объяснение этого отличия и количественные оценки для возбуждения излучением изотопа Cd^{109} и рентгеновской трубки с Мо-анодом можно найти в наших работах [2, 162, 163]. Очевидно, что ход этой зависимости будет определяться спектральным составом возбуждающего излучения, которое в свою очередь зависит от потенциала и материала анода рентгеновской трубки, а также характеристик cut-off отражателя.

Mori Y. и Uemura K. [118], а также Павлинский Г.В., Смагунова А.Н. и др. [92], Barreiros M.A. и др. [164], Owoade O.K. и др. [165], Fernandez-Ruiz R. [166] оценили погрешности при количественном определении содержаний отдельных элементов с помощью TXRF, обусловленных различными факторами. Knoth J. и др. предложили простую формулу для оценки фона от отражателя в случае TXRF [167]. Авторы рассмотрели зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла падения первичного излучения на отражатель и поперечных сечений рассеяния и общего поглощения материалом отражателя. Результаты теоретической оценки проверены экспериментально для отражателей из кремния, акрила и золота. Расхождения (в пределах 20 %) объяснены влиянием шероховатости поверхности отражателя. Perez R.D. и др. [168] представили математическую модель оценки данных при анализе поверхности. Проблемы, связанные с особенностями оценки предела обнаружения при TXRF рассмотрены в работах [93, 114, 169, 170]. Информацию о различных подходах к выполнению калибровки методик можно найти в [148, 171].

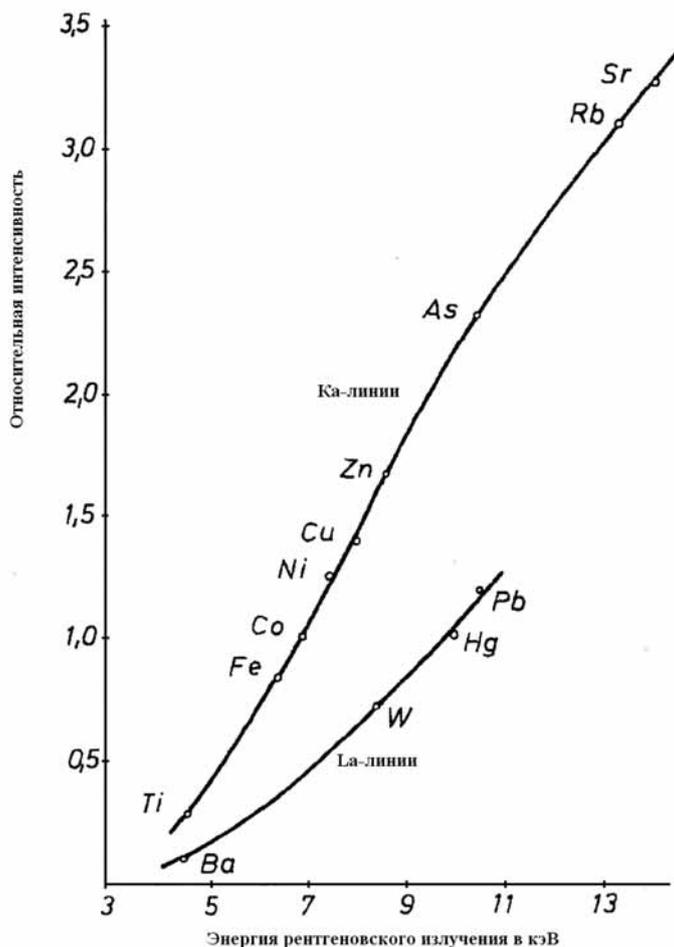


Рис. 9. Зависимость относительных интенсивностей флуоресценции от атомного номера определяемого элемента (Мо-анод, Si(Li)-детектор площадью 80 мм²) [8]

В работе [118] исследованы погрешности определения содержаний элементов для трёх групп факторов: инструментальных, связанных с образцом и с обработкой данных. Схематически они показаны на рис. 10. Среди инструментальных факторов выделены: а – нестабильность источника первичного рентгеновского излучения, b – установка угла скольжения, с – установка позиции предметного столика, d – ложные пики. В числе факторов, связанных с образцом, выделены следующие: e – пространственное распределение материала, f – распределение материала по глубине, g – шероховатости поверхности, h – дифракционные эффекты.

В третьей группе рассмотрены: i – наложение пиков, j – определение вклада интенсивности фона.

Fernandez-Ruiz R. [166] оценил теоретически и экспериментально погрешности выполнения ряда операций при проведении TXRF и пришёл к заключению о том, что дополнительный источник неопределённости, связанный с использованием различных носителей образцов (кварцевых отражателей), является решающим фактором в общей неопределённости всех TXRF измерений. Неопределённости, вызванные внешними факторами, связанными с

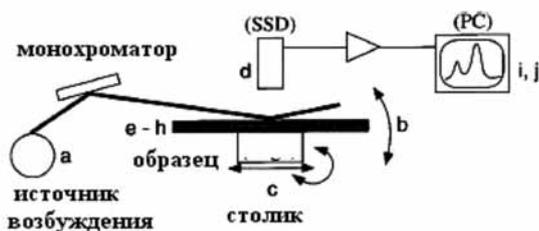


Рис. 10. Схематическая иллюстрация составляющих погрешности определения содержаний элементов, исследованных Y. Mori [118]

приборным оснащением TXRF, оказались минимальными.

Представляют интерес результаты, полученные недавно в работе Fittschen и др. [172]. Авторы исследовали возможности нанесения нанокapель (nanodroplet) стандартных растворов на подложку (рефлектор) с помощью капельного устройства струйного принтера [82, 173]. Диапазон диаметров высушенных капель был в пределах от 50 до 200 мкм для чернильных капель, нанесённых на гидрофобные поверхности. Надёжность дозирования стандартного раствора оказалась вполне удовлетворительной для нанесения капель с определённым количеством материала в диапазоне пикограмм и ниже для Co.

Fernandez-Ruiz R. [160] указывает, что было бы интересно исследовать корреляции между геометрическими распределениями нанокapель и аналитическими параметрами аттестованного образца, т.е. неточностью, номинальными значениями и пределами обнаружения. Согласно данным автора вклад морфологического фактора, связанного с анализируемым твёрдым образцом, осаждённым на подложку, изучался только частично с эмпирической точки зрения [83], и в настоящее время это открытая область исследования в TXRF анализе.

Обширен список областей применения TXRF: в экологии при оценке загрязнений атмосферного воздуха [84, 96, 102, 105, 141, 174-176], природных, дождевых и морских вод [42, 55, 78, 103, 104, 107, 113, 117, 124-126, 140, 143, 147, 148, 153, 177-188], загрязнённых сточных вод [8]; в биологии [17, 55]: при исследованиях волос [87, 92, 115, 191], тканей печени и др. [89, 157, 169, 193, 197, 198], сыворотке и крови [112, 114, 115], жидкости организмов [192], рыб, устриц и рачков [164, 185, 189, 194], растений [95, 116, 133, 164, 196, 199-202], биоплёнок в водоёмах [80], содержания йода в протеине [195]; при исследовании культурных ценностей [94, 101, 127, 135, 203-205], почв и отложений [99, 108, 111, 130, 132, 151-153, 157, 164, 174, 179, 181, 184, 206], полупроводниковых материалов [33, 53, 61, 70, 77, 118, 119, 122, 150, 168], вина и спирта [207-211], для оценки толщины и химического состава плёнок [106, 120, 212, 213], для идентификации образцов чернил в криминалистике [214] и др. [215-219].

Применение TXRF для исследования геологических образцов

Рассмотрим несколько примеров применения TXRF для исследования геологических образцов: природных вод, почв, отложений, горных пород и минералов.

Анализ природных вод. При решении некоторых задач водные образцы анализи-

руются без очистки и предварительного концентрирования [78, 124-126, 177, 178, 180, 182]. Применяются стандартные схемы: пробы предварительно подкисляются азотной или соляной кислотой, вводится раствор, содержащий элемент - внутренний стандарт, порядка 10-30 мкл полученного раствора наносится микропипеткой на отражатель и после высушивания под инфракрасной лампой выполняется измерение.

Mages M. et al. [107] отобранные в полевых условиях образцы воды делили на две части: одну часть фильтровали целлюлозным фильтром с размерами пор в 0.2 мкм, другую сохраняли без фильтрации. Образцы помещали в 30 мл полипропиленовые ёмкости и подкисляли 60 мкл 65 % азотной кислоты. Брали аликвоты по 1 мл и смешивали с раствором внутреннего стандарта Ga (100 мкг/л). Так как в большинстве случаев концентрации следовых элементов были низкими, то на кварцевый отражатель последовательно наносили 10 порций по 10 мкл образца, высушивая каждый раз отражатель с пробой при 80 °C на горячей пластинке. Образцы анализировались в полевых условиях в Венгрии на спектрометре PicoTAX. Для оценки правильности использовали CRM воды NIST 1640. После возвращения в Германию приготовленные образцы проанализированы на стационарном TXRF спектрометре 8030C. Различия между результатами были менее 20 %, а в большинстве случаев - менее 10%.

Alvarez A.M. и др. [104] отбирали пробы дождевой воды в соответствии со стандартными требованиями ISO 5667/3-1985, фильтровали фильтром с размерами пор в 0.27 мкм, добавляли концентрированной азотной кислоты до pH = 2, замораживали и хранили образцы при температуре -25 °C до выполнения анализа. Авторы использовали два способа концентрирования воды. Один из них аналогичен использованному в [107] варианту: десятикратное нанесение и высушивание 5 мкл воды с добавлением внутреннего стандарта Ga и U. Измерения выполнены на TXRF-спектрометре IAEA при экспозиции 1000 с. Для второго случая использовали разложение концентрированной азотной кислотой и осаждение.

В ряде работ использовано предварительное упаривание воды [42].

Более сложную процедуру применяли авторы [113, 186]. Один литр воды центрифугировали в течение 30 мин и фильтровали фильтром Millipore с размерами пор в 0.45 мкм. Далее брали по 45 мл необработанной и фильтрованной воды добавляли 2.5 мл HNO₃ (ultrex) и 1.5 мл HCl (ultrex), разогревали в микроволновой печи до 170 °C при давлении 300 psi и выдерживали 15 мин. Затем добавляли 1 мл H₂O₂ (ultrex) и повторяли разложение при тех же условиях. H₂O₂ при-

шлось добавлять из-за большого содержания в воде суспендированных твёрдых частиц. К 5 мл полученных образцов добавляли 100 мкл стандартного раствора галлия с содержанием 50 мкг/л (внутренний стандарт) и перемешивали. 20 мкл полученного образца наносили на кварцевый отражатель и высушивали под инфракрасной лампой. Использовали спектрометр TX-2000. Диапазоны определяемых содержаний для отдельных элементов в исследованных образцах воды (мкг/л): Cr – (5-56), Mn – (9-788), Fe – (98-8474), Cu – (10-225), Zn – (23-189) и Pb – (3-30).

Alsecz A. и др. [182] при исследовании территории в районе предприятия по добыче урана применили комплекс методов для оценки содержания урана в водных образцах и твёрдых частицах из хвостохранилищ: электроннозондовый микроанализ (EPMA), микрорентгенофлуоресцентный анализ (μ -XRF) и TXRF. Естественно, что водные образцы анализировали с применением TXRF. Не было необходимости в фильтрации отобранных проб воды, так как содержание суспендированного в нём твёрдого вещества было незначительным. После добавления внутреннего стандарта Co 5 мкл воды наносили микропипеткой на кварцевый отражатель и подсушивали ламинарным воздушным

поток. Авторы испытали два варианта установок:

1. Возбуждение излучением рентгеновской трубки с Ag-анодом, Si(Li)-детектор, охлаждаемый жидким азотом, разрешение 180 эВ для 5.9 кэВ;

2. Возбуждение излучением рентгеновской трубки с Mo-анодом, Si-дрейфовый SDD-детектор площадью 10 мм², разрешение 160 эВ для 5.9 кэВ.

На основе измерений с использованием стандартного одноэлементного раствора урана (100 мкг/л) при нанесении 5 мкл образца на отражатель микропипеткой и времени измерения 1000 с получены пределы обнаружения 27.3 и 17.4 мкг/л урана соответственно для первого и второго вариантов установок. Вполне логично авторы отдали предпочтение варианту с Mo-анодом. Полученные значения предела обнаружения достаточны для решения задачи, поставленной в этой работе (предельная величина содержания урана в питьевой воде, допустимая в Венгрии, составляет 400 мкг/л). Тем не менее, в реальных условиях пределы обнаружения могут быть существенно выше, например, при высоких содержаниях в воде Rb и Sr. На рис. 11, а и 11, б представлены TXRF-спектры для возбуждения Ag- и Mo-анодами. В первом случае изме-

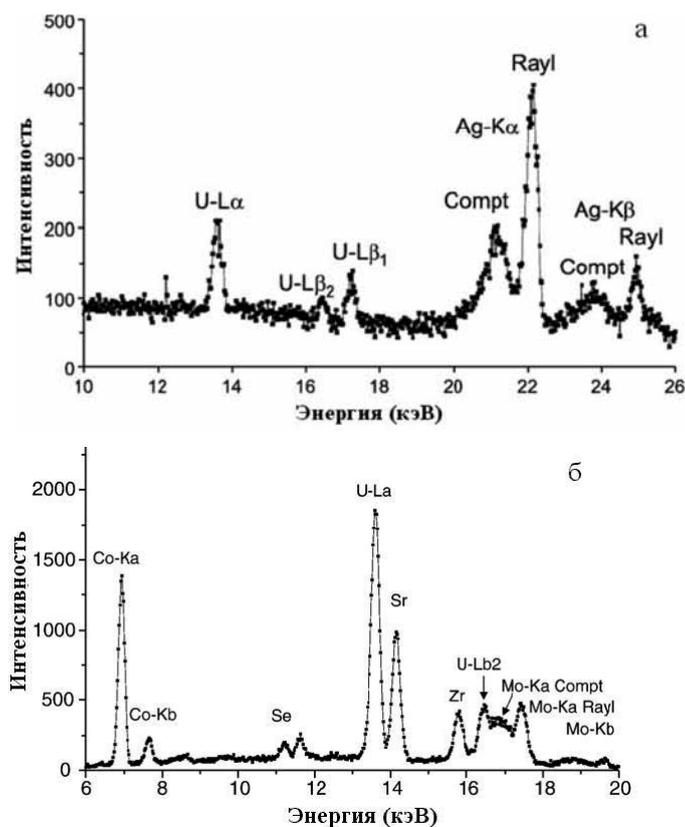


Рис. 11. TXRF спектры образцов раствора и воды в случае возбуждения излучением рентгеновской трубки с Ag- и Mo- анодами [182]: TXRF спектр 500 мкг/л стандартного раствора U, полученного с Ag-анодом и Si(Li) детектором – а; TXRF спектр образца родниковой воды, полученный с Mo-анодом и SDD детектором – б

рения сделаны для одноэлементного раствора с содержанием урана 500 мкг/л, во втором для реального образца MV-1 с содержанием урана 23.1 мг/л. На рис. 12 приведён скан спектра образца горной породы, полученный на волновом спектрометре Pioneer. Очевидно, что для энергодисперсионных спектрометров линии RbK_{α} и UL_{α} не разделяются.

37 образцов минеральной воды исследованы с использованием варианта SRTXRF [147, 148]: 15 с CO_2 и 22 без CO_2 (все образцы представляли минеральную воду бразильского производства за исключением трех импортированных из Европы образцов минеральной воды).

Туговола К. и др. [103] исследовали влияние температуры и содержания фосфатов и нитратов на скорость удаления As из геотермальных вод с помощью железных опилок. Загрязнение мышьяком геотермальных систем установлено во многих регионах мира, включая Аляску, Камчатку, Японию, Филиппины, Индонезию, Новую Зеландию, Западные штаты США и Мексики, Центральную Америку, Чили, Исландию и Францию. Во многих случаях содержание As в этих водах превышает ПДК для питьевой воды. Авторы исследовали указанную проблему на примере сельских областей Северной Греции, используя модуль TXRF Венского Атомного Института (Мо-анод, 55 кВ, 20 мА, предел обнаружения 10 мкг/л). Детали методики приготовления излучателей не представлены.

В работе [117] выполнено сравнение результатов определения содержаний Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Pb в образцах природной и питьевой воды для варианта TXRF (TX-2000, Мо-анод, 40 кВ, 30 мА) и атомно-абсорбционного метода (Perkin Elmer 3110, одноэлементные лампы с полым катодом).

Анализ почв и отложений. Von Bohlen A. et al. [132] предварительно очищали образцы почв от посторонних примесей и применяли

экстракцию 2 г образца смесью кислот (15 мл 37 % HCl и 5 мл 65 % HNO_3). Затем добавляли до 100 мл деионизированной водой. Аликвоту смеси разбавляли 6 % HNO_3 в соотношении 1:8 и прибавляли раствор внутреннего стандарта Se. Использовали спектрометр Extra II. В работе выполнено сравнение предложенного способа экстракции почв с результатами, полученными без кислотной обработки на спектрометре WDXRF. Отмечено удовлетворительное совпадение полученных данных. Аналогичная процедура предложена и в работе [157].

Costa M.M. и др. [128] предварительно просеивали отобранные образцы отложений, для того чтобы выделить глинистую фракцию (менее 63 мкм). Около 200 мг каждого образца разлагали в тefлоновой бомбе с HNO_3 , HF и H_2O_2 , вводя Ga в качестве внутреннего стандарта. Однородные растворы получали при разбавлении ультрачистой водой. 10 мкл раствора наносили микропипеткой на кварцевый отражатель.

Предварительное разложение проб морских отложений из Антарктики смесью кислот $HF + HNO_3 + HCl + H_3BO_3$ в микроволновой печи использованы Gasparics G. и др. [206]. Определяемые элементы Zn, Cu, Pb, Ni, и As.

При исследовании образцов почв и отложений Stosnach H. [108, 109] использовал спектрометр PicoTAX. Испытан следующий вариант. Образцы предварительно измельчались вручную в агатовой ступке. Затем 25 мг суспендировали в 2.5 мл водного раствора Triton X-100. Это органическое соединение способствует гомогенизации образца. При количественных определениях в суспензию каждой пробы добавляется 40 мкл раствора Ga в качестве внутреннего стандарта. После гомогенизации смеси 10 мкл смеси наносится микропипеткой на отражатель и подсушивается на горячей пластинке в течение примерно 10 мин.

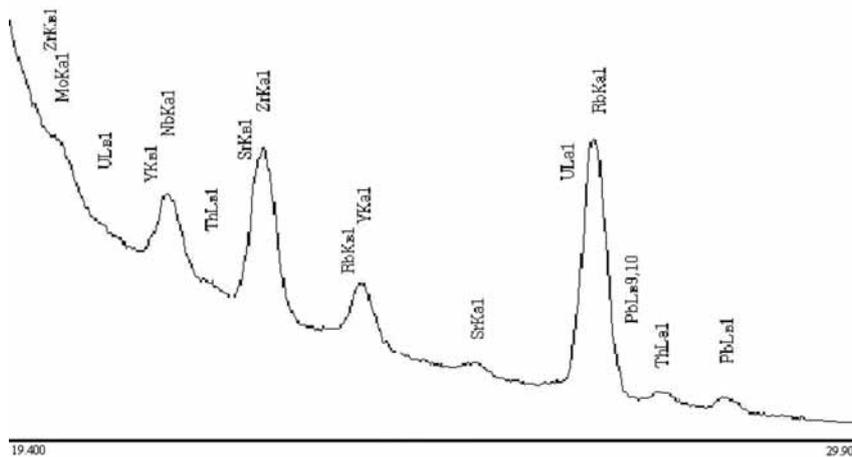


Рис. 12. Скан рентгеновского спектра образца горной породы, полученный на волновом спектрометре Pioneer

При подготовке суспензии из угольного порошка 1 г материала с добавкой ацетона предварительно измельчали в агатовой ступке, постоянно перемешивая его до полного испарения ацетона во избежание образования сегрегаций [85].

Анализ минералов и горных пород. При исследовании содержаний микроэлементов в гранатах из Тироля (Австрия) [130] гранаты предварительно отделялись от посторонних включений. Полученный материал измельчали. Затем 10-20 мг образца смешивали с LiBO_2 в соотношении 1:3 в Pt-Au тигле и нагревали в течение 20-30 мин при 1000 °С в муфельной печи. После охлаждения стекловидный плав растворяли в 4 мл 1М HNO_3 . В результате получали чистый раствор материала, разбавленного в 200-400 раз. Дополнительное разбавление 1:5 применяли, чтобы получить идеально тонкую плёнку для выполнения анализа с помощью TXRF. В полученный раствор добавляли Ga (в итоге содержание Ga составляло 100 мкг/л). 10 мкл смеси наносили микропипеткой на отражатель из кварцевого стекла. Для определения Si дополнительно вторую порцию наносили на отражатель из углеродного стекла. Образцы тщательно высушивали. Определяемые элементы: Na, Mg, Al, Si, K и Ca (спектрометр собственной сборки, Cr-анод), Ti, Cr, Mn, Fe, Y и Zr (Seifert, EXTRA I, Mo-анод).

Заключение

Рассмотрены возможности применения варианта рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) с полным внешним отражением (TXRF) для исследования геологических образцов. Обсуждены исторические этапы развития аппаратной базы и методического обеспечения, подготовки образцов и проведения количественного анализа. Обсуждены примеры применения TXRF в различных областях исследования: при оценке состояния окружающей среды, в биологии, при контроле загрязнений полупроводниковых материалов, при исследовании культурных ценностей и др. Основное внимание в обзоре уделено возможностям исследования с помощью TXRF геологических проб: природных вод, почв и отложений, горных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев Н.Ф., Краснолуцкий В.П., Лосев В.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ с использованием полного внешнего отражения первичного излучения (Обзор) // Заводская лаборатория. 1993. V. 59, № 6. P. 20-29.

2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО «Наука», 1994. 264 с.
3. Klockenkämper R. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. New York: Wiley Interscience, 1997. 245 p.
4. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей / 2-е изд. М.: ГИТТЛ, 1957. 518 с.
5. Алиханов А.И. Оптика рентгеновских лучей. М.: ГТТИ, 1932.
6. Yoneda Y., Horiuchi T. Optical flats for the use in X-ray spectrochemical microanalysis. // Rev. Sci. Instr. 1971. V. 42. P. 1069-1070.
7. Wobrauschek P., Aiginger H. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of elements in nanogram amount // Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 852-855.
8. Knoth J., Schwenke H. An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level // Fresenius Z. Anal. Chem. 1978. V. 291. P. 200-204.
9. Injuk J., Van Grieken R. Literature trends in X-ray emission spectrometry for the period 1990-2000 - a review // X-Ray Spectrom. 2003. V. 32, № 1. P. 35-39.
10. Klockenkämper R. Challenges of total reflection X-ray fluorescence for surface- and thin-layer analysis // Spectrochim. Acta. Part B. 2006. V. 61, № 10-11. P. 1082-1090.
11. Von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry - Tools for micro- and surface analysis. A review // Spectrochim. Acta. Part B. 2009. V. 64, № 10. P. 821-832.
12. Strelí Ch. Development of total reflection x-ray fluorescence analysis at the Atominstute of the Austrian Universities // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29, № 3. P. 203-211.
13. Knochel A. TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, critical comparison and applications // Fresenius J. Anal. Chem. 1990. V. 337. P. 614-621.
14. Klockenkämper R., Von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence moving to towards nanoanalysis: a survey // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V. 56, № 11. P. 2005-2018.
15. Pahlke S. Quo Vadis total reflection X-ray fluorescence // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58, № 12. P. 2025-2038.
16. Markowicz A., Wegrzynek D., Bamford S., Chinea-Cano E. Activities in the IAEA X-ray Fluorescence Laboratory at Seibersdorf // X-ray Spectrom. 2006, V. 35, № 4. P. 207-214.
17. Szoboszlai N., Polgári Z., Mihucz V.G., Záray G. Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 633, № 1, 2. P. 1-18.
18. West M.J., Ellis A.T., Potts P.J., Strelí C., Vanhoof C., Wegrzynek D., Wobrauschek P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence

- spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. P. 1289-1326.
19. Wobrauschek P., Aiginger H., Owesny G., Strelt C. Progress in X-ray fluorescence analysis // *J. Trace and Microprobe Techniques*. 1988. V. 6, № 3. P. 295-336.
20. Wobrauschek P., Kregsamer P., Strelt Ch., Aiginger H. Recent development and results in total reflection X-ray fluorescence analysis // *Adv. in X-Ray Analysis*. 1991. V. 34. P. 1-12.
21. Wobrauschek P. Total-reflection X-ray fluorescence analysis - a review // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 5. P. 289-300.
22. Handbook of X-Ray Spectrometry. / Ed. by R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz. New York: Marcel Dekker, 2002. 2nd edn. 1016 p.
23. X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances / Ed. by K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken. Chichester: John & Wiley, 2004. 603 p.
24. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Ed. by B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. Berlin/Heidelberg: Springer, 2006. 863 p.
25. Kregsamer P., Strelt C., Wobrauschek P. Total reflection X-ray fluorescence analysis // *Handbook of X-Ray Spectrometry* / Ed. by R. Van Grieken, A. Markowicz. New York: Marcel Dekker, 2002. P. 559-602.
26. Wobrauschek P., Aiginger H. Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse // *X-Ray Spectrom.* 1979. V. 8, № 2. P. 57-62.
27. Aiginger H., Wobrauschek P. Total reflectance X-ray spectrometry // *Adv. X-Ray Anal.* 1985. V. 28. P. 1-10.
28. Wobrauschek P., Kregsamer P. Total reflection X-ray fluorescence analysis with polarized X-rays, a compact attachment unit, and high energy X-rays // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1989. V. 44, № 5. P. 453-460.
29. Wobrauschek P., Strelt C., Kregsamer P., Meirer F., Jokubonis C., Markowicz A., Wegrzynek D., China-Cano E. Total Reflection X-ray Fluorescence attachment module modified for analysis in vacuum // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2008. V. 63, № 12. P. 1404-1407.
30. Schuster M. A total reflection X-ray fluorescence spectrometer with monochromatic excitation // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1991. V. 46, № 10. P. 1341-1349.
31. Rieder R., Wobrauschek P., Ladisich W., Strelt C., Aiginger H., Garbe S., Gaul G., Knochel A., Lechtenberg F. Total-reflection X-ray-fluorescence analysis with synchrotron-radiation monochromatized by multilayer structures // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1995. V. 355A. P. 648-653.
32. Knoth J., Prange A., Schneider H., Schwenke H. Variable X-ray excitation for total reflection X-ray fluorescence spectrometry using an Mo/W alloy anode and a tunable double multilayer monochromator // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52, № 7. P. 907-913.
33. Chen Z.W., Mail N., Wei F.Z., MacDonald C.A., Gibson W.M. Focused beam total reflection X-ray fluorescence with low power sources coupled to doubly curved crystal optics // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2005. V. 60, № 4. P. 471-478.
34. Korotkikh E.M. Total reflection x-ray fluorescence spectrometer with parallel primary beam // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35. P. 116-119.
35. Yanagihara M., Yanashita K. Multilayer for soft and hard X-rays // *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances* / Ed. by K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken. Chichester: John & Wiley, 2004. P. 63-78.
36. Егоров В.К., Зуев А.П., Егоров Е.В. Рентгенофлуоресцентный анализ ультранизкого загрязнения в условиях полного отражения рентгеновского пучка, сформированного бесщелевым коллиматором // *Заводская лаборатория*. 2001. Т. 67, № 3. С. 3-11.
37. Егоров В.К., Егоров Е.В., Бильчик Т.В. Особенности практической РФА ПВО-спектрометрии с волноводно-резонансным формированием возбуждающего пучка // *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6, № 4. С. 421-433.
38. Egorov V.K., Egorov E.V. Planar waveguide-resonator: a new device for x-ray optics // *X-Ray Spectrom.* 2004. V. 33, № 5. P. 360-371.
39. Egorov V.K., Egorov E.V., Afanas'ev M.S. Comparative analysis of TXRF-Spectroscopy efficiency under the testing target excitation by fluxes formed by slit-cut system and waveguide-resonator // *J. Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008. V. 2., № 6. P. 904-912.
40. Egorov V.K., Egorov E.V. Properties and peculiarities on the planar x-ray waveguide-resonator / *Proc. of 2nd Intern. Conf. on X-Ray Analysis, Ulaanbaatar: University Press, Mongolia*. 2009. P. 36-51.
41. Sanchez H.J. Direct comparison of total reflection techniques by using a plate beamguide // *X-Ray Spectrom.* 2002. V. 31, № 2. P. 145-149.
42. Valentinuzzi M.C., Sánchez H.J., Abraham J. Total reflection X-ray fluorescence analysis of river waters in its stream across the city of Cordoba, in Argentina // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61, № 10-11. P. 1175-1179.
43. Kunimura Sh., Kawai J. Portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for nanogram Cr detection limit // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. P. 2593-2595.
44. Kunimura S. Kawai J. Handy waveguide TXRF spectrometer for nanogram sensitivity // *Powder diffraction*. 2008. V. 23. P. 146-149.
45. Kawai J., Kunimura S. Portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer with 1 W x-ray tube, 7 kg total weight, and 30 pg sensitivity // *Proc.*

- of 2nd Intern. Conf. on X-Ray Analysis, Ulaanbaatar: University Press, Mongolia. 2009. P. 35.
46. Kregsamer P., Wobrauschek P. Total reflection X-ray fluorescence analysis of the rare earth elements by K-shell excitation // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1991. V. 46, № 10. P. 1361-1367.
 47. Wobrauschek P., Kregsamer P., Strelci C., Rieder R., Aiginger H. TXRF with various excitation sources // *Adv. in X-Ray Analysis.* 1992. V. 35. P. 925-931.
 48. Wobrauschek P., Kregsamer P., Ladisich W., Rieder R., Strelci C. Total reflection X-ray fluorescence analysis using special X-ray sources // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V. 48, № 2. P. 143-151.
 49. Tada Y., Sako Y., Iwamoto K., Gonsui S., Arai T. Instrumentation and applications for total reflection x-ray fluorescence spectrometry // *Adv. in X-Ray Analysis.* 1989. V. 32. P. 131-139.
 50. Ladisich W., Rieder R., Wobrauschek P., Aiginger H. Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation and full spectrum excitation using rotating anode X-ray tubes // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1993, V. 330A, № 3. P. 501-506.
 51. Pettersson R.P., Wobrauschek P. Total-reflection X-ray fluorescence analysis with an 18 kW rotating anode source - first results // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1995. V. 355A, № 2-3. P. 665-667.
 52. Pettersson R.P., Boman J. A total-reflection X-ray fluorescence spectrometer using a rotating anode // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1996. V. 371A, № 3. P. 553-559.
 53. Funabashi M., Utaka T., Arai T. Improvement of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrochemical analysis for silicon wafers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V. 52, № 7. P. 887-899.
 54. Tsuji K., Wagatsuma K. Enhancement of TXRF intensity by using a reflector // *X-Ray Spectrom.* 2002. V. 31, № 5. P. 358-362.
 55. Strelci C., Wobrauschek P., Aiginger H. Light element analysis with TXRF // *Adv. in X-Ray Anal.* 1992. V. 35. P. 947-952.
 56. Strelci C., Aiginger H., Wobrauschek P. Total reflection X-ray fluorescence analysis of low-Z elements // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1989. V. 44, № 5. P. 491-497.
 57. Wobrauschek P., Kregsamer P., Strelci C., Aiginger H. Instrumental developments in total reflection X-ray fluorescence analysis for K lines from oxygen to the rare earth elements // *X-ray Spectrom.* 1991. V. 20. P. 23-28.
 58. Strelci C., Wobrauschek P., Aiginger H. A new X-ray tube for efficient excitation of low-Z-elements with total reflection X-ray fluorescence analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1991. V. 46, № 10. P. 1351-1359.
 59. Rieder R., Ladisich W., Wobrauschek P., Strelci C., Kregsamer P. A multifunctional vacuum chamber for total reflection X-ray fluorescence analysis in various excitation and detection geometries for detection limits in the femtogram range // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* 1993. V. 327A. P. 594-599.
 60. Strelci C., Wobrauschek P., Unfried E., Aiginger H. A new spectrometer for total reflection X-ray fluorescence analysis of light elements // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* 1993. V. 334A. P. 425-429.
 61. Strelci C. Total reflection X-ray fluorescence analysis of light elements // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V. 52, № 3. P. 281-293.
 62. Strelci C., Wobrauschek P., Bauer V., Kregsamer P., Gorgl R., Pianetta P., Ryon R., Pahlke S., Fabry L. Total reflection X-ray fluorescence analysis of light elements with synchrotron radiation and special X-ray tubes // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V. 52, № 7. P. 861-872.
 63. Strelci C., Kregsamer P., Wobrauschek P., Gatterbauer H., Pianetta P., Pahlke S., Fabry L., Palmetschofer L., Schmeling M. Low Z total reflection X-ray fluorescence analysis—challenges and answers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 10. P. 1433-1441.
 64. Strelci C., Wobrauschek P., Schraik I. Comparison of SiLi detector and silicon drift detector for the determination of low Z elements in total reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 8. P. 1211-1213.
 65. Strelci C., Pepponi G., Wobrauschek P. A new SR-TXRF vacuum chamber for ultra-trace analysis at HASYLAB, Beamline L // *X-ray Spectrom.* 2005. V. 34, № 5. P. 451-455.
 66. Hoefler H., Strelci C., Wobrauschek P., Ovari M., Zaray Gy. Analysis of low Z elements in various environmental samples with total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 10-11. P. 1135-1140.
 67. Bernasconi G., Dargie M., Jaib M.M., Tajani A. Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis under Various Experimental Conditions // *X-Ray Spectrom.* 1997. V. 26, № 4. P. 203-210.
 68. Lechner P., Fiorini C., Hartmann R., Kemmer J., Krause N., Leutenegger P., Longoni A., Soltau H., Stotter D., Stotter R., Struder L., Weber U. Silicon drift detectors for high count rate X-ray spectroscopy at room temperature // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* 2001. V. 458A. P. 281-287.
 69. Longoni A., Fiorini C. X-Ray detectors and signal processing // *Handbook of X-Ray Spectrometry.* / Ed. by R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz. New York: Marcel Dekker, 2002. 2nd edn. Chapter 4.2. P. 203-262.
 70. Pahlke S., Meirer F., Wobrauschek P., Strelci C., Westphal G.P., Mantler C. Adaptation of a commercial total reflection X-ray fluorescence system for wafer surface analysis equipped with a new generation of silicon drift detector // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 10-11. P. 1110-1114.

71. Tiwari M.K., Gowrishankar B., Raghuvanshi V.K., Nandedkar R.V., Sawhney K.J.S. Development of a total reflection X-ray fluorescence spectrometer for ultra-trace element analysis // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2002. V. 57, № 3. P. 435-441.
72. Tiwari M.K., Sawhney K.J.S., Sankar B. G., Raghuvanshi V.K., Nandedkar R.V. A simple and precise total reflection X-ray fluorescence spectrometer: construction and its applications // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2004. V. 59, № 8. P. 1141–1147.
73. Tsuji K., Delalieux F. Characterization of x-rays emerging from between reflector and sample carrier in reflector-assisted TXRF analysis // *X-Ray Spectrom.* 2004. V. 33. P. 281-284.
74. Tsuji K., Kawamata M., Nishida Y., Nakano K., Sasaki K. Micro total reflection x-ray fluorescence (μ -TXRF) analysis // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35, № 6. P. 375-378.
75. Kunimura S., Watanabe D., Kawai J. Optimization of a glancing angle for simultaneous trace elemental analysis by using a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2009. V. 64, № 3. P. 288-290.
76. Novikovskii N.M., Krasnolutskii V.P., Raznomazov V.M., Vedrinskii R.V., Velichko Y.I., Ponomarenko V.O., Blazhevich A.V., Sarychev D.A. Total reflection X-ray fluorescence spectrometer employing secondary fluorescence radiation // *Proc. of 2nd Intern. Conf. on X-Ray Analysis, Ulaanbaatar: University Press, Mongolia*. 2009. P. 73-75.
77. Fabry L., Pahlke S., Kotz L. Accurate calibration of TXRF using microdroplet samples // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 354. P. 266-270.
78. Miesbauer H. Multielement determination in sediments, pore water and river water of Upper Austrian rivers by total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52, № 7. P. 1003–1007.
79. Rink I., Rostam-Khani P., Knoth J., Schwenke H., de Gendt S., Wortelboer R. Calibration of straight total reflection X-ray fluorescence spectrometry – results of a European Round Robin test // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2001. V. 56, № 11. P. 2283-2292.
80. Kropfl K., Zaray Gy., Vladar P., Mages M., Acs E. Study of biofilm by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Microchemical J.* 2003. V. 75. P. 133-137.
81. Hellin D., Bearda T., Zhao C., Raskin G., Mertens P.W., De Gendt S., Heyns M.M., Vinckier C. Determination of metallic contaminants on Ge wafers using direct and droplet sandwich etch-total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2003. V. 58. P. 2093-2104.
82. Hellin D., Rip J., Geens V., Delande T., Conard T., De Gendt S., Vinckier C. Remediation for TXRF saturation effects on microdroplet residues from preconcentration methods on semiconductor wafers // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 652-658.
83. Peschel B.U., Fittschen U.E.A., Pepponi G., Jokubonis Ch., Strelis C., Wobrauschek P., Falkenberg G., Broekaert J.A.C. Direct analysis of Al_2O_3 powders by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382. P. 1958-1964.
84. Injuk J., Van Grieken R. Optimization of total reflection X-ray fluorescence for aerosol analysis // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1995. V. 50, № 14. P. 1787-1803.
85. Amartaivan Ts., Greaves E.D., Bernasconi G., Wobrauschek P. Total reflection X-ray fluorescence analysis of Mongolian coals // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. V. 220, № 2. P. 249-252.
86. Wegrzynek D., Holynska B. Fundamental quantification procedure for total reflection X-ray fluorescence spectra analysis and elements determination // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52, № 7. P. 915-921.
87. Болормаа О., Карпукова О.М., Гэрбиш Ш., Дорж Д., Смагунова А.Н. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа волос с помощью спектрометра с полным внешним отражением первичного излучения // *Аналитика и контроль*. 1999. Т. 3, № 3. С. 27-31.
88. Holynska B., Ostachowicz B., Samek L. Speciation of heavy metals in peat with the use of total reflection X-ray Spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28. P. 372-375.
89. Kubala-Kukus A., Banas D., Braziewicz J. Determination of concentration distribution of trace elements near the detection limit // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2001. V. 56, № 11. P. 2037-2044.
90. Vazquez C., Custo G., Boeykens S. Characterization of trace elements in high viscosity materials by total reflection X-ray spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2001. V. 56, № 11. P. 2253-2260.
91. Vazquez C., Boeykens S., Bonadeo H. Total reflection X-ray fluorescence polymer spectra: classification by taxonomy statistic tools // *Talanta*. 2002. V. 57. P. 1113–1117.
92. Павлинский Г.В., Смагунова А.Н., Карпукова О.М., Болормаа О., Дорж Д. Источники погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе на спектрометрах с полным внешним отражением и их учёт способом внутреннего стандарта // *Ж. аналит. химии*. 2002. Т. 57, № 3. С. 231-239.
93. Bennun L., Greaves E.D., Blostein J.J. New procedure for intensity and detection limit determination in spectral trace analysis: application for trace mercury by TXRF // *X-Ray Spectrom.* 2002. V. 31, № 4. P. 289-295.
94. Cariati F., Fermo P., Gilardonia S., Galli A., Milazzo M. A new approach for archaeological ceramics analysis using total reflection X-ray fluores-

- cence spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. V. 58, № 2. P. 177–184.
95. Alvarez J., Marco L.M., Arroyo J., Greaves E.D., Rivas R. Determination of calcium, potassium, manganese, iron, copper and zinc levels in representative samples of two onion cultivars using total reflection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. V. 58, № 12. P. 2183–2189.
96. Suarez S.M., Sajo-Bohus L., Greaves E.D., Dominguez J.R., Villar E. TXRF analysis of environmental lead and heavy metals to monitor pollution in Caracas, Venezuela // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2004. V. 213B. P. 784–788.
97. Vazquez C. The capabilities of total reflection X-ray fluorescence in the polymeric analytical field // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 8. P. 1215–1219.
98. Holynska B., Gilewicz-Wolter J., Ostachowicz B., Bielewski M., Strela C., Wobrauschek P. Study of the deterioration of sandstone due to acid rain and humid SO₂ gas // *X-Ray Spectrom.* 2004. V. 33. P. 342–348.
99. Koleleni Y.I.A., Kondoro J.W.A. X-ray fluorescence spectrometry in Dar es Salaam // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35. P. 40–41.
100. Majewska U., Banas D., Braziewicz J., Kubala-Kukus A., Pajek M., Wudarczyk J. Improvement of a TXRF setup to obtain detection limit in the low ppb range // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35, № 6. P. 323–328.
101. Pavlidou E., Arapi M., Zorba T., Anastasiou M., Civici N., Stamati F., Paraskevopoulos K.M. Onoufriou, the famous XVI's century iconographer, creator of the "Berati School": studying the technique and materials used in wall paintings of inscribed churches // *Appl. Phys.* 2006. V. 83A. P. 709–717.
102. Samek L., Ostachowicz B., Worobiec A., Spolnik Z., Van Grieken R. Speciation of selected metals in aerosol samples by TXRF after sequential leaching // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35, № 4. P. 226–231.
103. Tyrovolas K., Nikolaidis N.P., Veranis N. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—Effect of temperature, phosphate and nitrate // *Water Research.* 2006. V. 40. P. 2375–2386.
104. Alvarez A.M., Alvarez J.R.E., Alvarez R.P. Heavy metal analysis of rainwaters: A comparison of TXRF and ASV analytical capabilities // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 273, № 2. P. 427–433.
105. Wagner A., Boman J., Gatari M.J. Elemental analysis of size-fractionated particulate matter sampled in Goteborg, Sweden // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V. 63, № 12. P. 1426–1431.
106. Bennun L., Greaves E.D., Barros H., Diaz-Valdes J. A method for thickness determination of thin films of amalgamable metals by total-reflection X-ray fluorescence // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2009. V. 267B. P. 2532–2537.
107. Mages M., Woelfl S., Ovari M., v. Tumpling W. jun. The use of a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for field investigation // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. V. 58, № 12. P. 2129–2138.
108. Stosnach H. Environmental trace-element analysis using a benchtop total reflection x-ray fluorescence spectrometer // *Analytical sciences.* 2005. V. 21. P. 873–876.
109. Stosnach H. On-site analysis of heavy metal contaminated areas by means of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 10–11. P. 1141–1145.
110. Amberger M.A., Broekaert J.A.C. Direct multielement determination of trace elements in boron carbide powders by total reflection X-ray fluorescence spectrometry and analysis of the powders by ICP atomic emission spectrometry subsequent to sample digestion // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. P. 1517–1523.
111. Stosnach H., Mages M. Analysis of nutrition-relevant trace elements in human blood and serum by means of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64, № 4. P. 354–356.
112. Zarkadas C., Karydas A.G., Paradellis T. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis in the case of human blood serum samples // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2219–2228.
113. Avila-Perez P., Zarazua G., Tejada S., Barcelo-Quintal I., Diaz-Delgado C., Carreno-Leon C. Evaluation of distribution and bioavailability of Cr, Mn, Fe, Cu, Zn and Pb in the waters of the upper course of the Lerma River // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 5. P. 361–368.
114. Karjou J. Matrix effect on the detection limit and accuracy in total reflection X-ray fluorescence analysis of trace elements in environmental and biological samples // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62, № 2. P. 177–181.
115. Khuder A., Bakir M.A., Karjou J., Sawan M.Kh. XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 273, № 2. P. 435–442.
116. 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. Part B.* 2009. V. 64, № 7. P. 721–725.
117. Macedo-Miranda M.G., Zarazua G., Mejia-Zarate E., Avila-Perez P., Barrientos-Becerra B., Tejada S. Simultaneous determination of elemental content in water samples by total reflection X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry

- // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. V. 280, № 2. P. 427-430.
118. Mori Y., Uemura K. Error factors in quantitative total reflection x-ray fluorescence analysis // Y.Mori, // X-Ray Spectrom. 1999. V. 28, № 6. P. 421-426.
119. Yamada T., Matsuo M., Kohno H., Mori Y. Sensitive detection of trace copper contamination on a silicon wafer by total reflection X-ray fluorescence using W-L β or Au-L β excitation source // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V. 56, № 11. P. 2307-2312.
120. Danel A., Nolot E., Veillerot M., Olivier S., Decorps T., Calvo-Munos M.-L., Hartmann J.-M., Lhostis S., Kohno H., Yamagami M., Geoffroy Ch. Thin film characterization by total reflection x-ray fluorescence // Spectrochim. Acta. Part B. 2008. V. 63, № 12. P. 1365-1369.
121. Esaka F., Esaka K.T., Magara M., Sakurai S., Usuda Sh., Watanabe K. Single particle transfer for quantitative analysis with total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2006. V. 251B. P. 218-222.
122. Sparks C.M., Lane S., Beebe M., Page M. Photovoltaic substrates and hafnium based gate dielectrics characterized with total reflection X-ray fluorescence // Spectrochim. Acta. Part B. 2008. V. 63, № 12. P. 1351-1354.
123. Gerwinski W., Goetz D. Multielement analysis of standard reference materials with total reflection X-ray fluorescence (TXRF) // Fresenius Z. Anal. Chem. 1987. V. 327. P. 690-693.
124. Reus U., Markert B., Hoffmeister C., Spott D., Guhr H. Determination of trace elements in river water and suspended solids by TXRF spectrometry // Fresenius J. Anal. Chem. 1993. V. 347. P. 430-435.
125. Lieser K.H., Flakowski M., Hoffmann P. Determination of trace elements in small water samples by total reflexion X-ray fluorescence (TXRF) and by neutron activation analysis (NAA) // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. V. 350. P. 135-138.
126. Hoffmann P., Karandashev V.K., Sinner T., Ortner H.M. Chemical analysis of rain and snow samples from Chernogolovka/Russia by IC, TXRF and ICP-MS // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 357. P. 1142-1148.
127. Wegstein M., Urban H., Rostam-Khani P., Wittershagen A., Kolbesen B.O. Total reflection x-ray fluorescence spectrometry, a powerful tool for semiquantitative analysis of archaeological glass samples // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52, № 7. P. 1057-1061.
128. Costa M.M., Barreiros M.A., Carvalho M.L., Queralt I. Multi-element characterization of estuarine sediments and waters // X-Ray Spectrom. 1999. V. 28. P. 410-413.
129. Theisen M., Niessner R. Sapphire sample carriers for silicon determination by total-reflection X-ray fluorescence analysis // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. V. 54, № 13. P. 1839-1848.
130. Ebert M., Mair V., Tessadri R., Hoffmann P., Ortner H.M. Total-reflection X-ray fluorescence analysis of geological microsamples // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. V. 55, № 3. P. 205-212.
131. Fink H., Panne U., Theisen M., Niessner R., Probst T., Lin X. Determination of metal additives and bromine in recycled thermoplasts from electronic waste by TXRF analysis // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 368. P. 235-239.
132. Von Bohlen A., Brink-Kloke H., Althoff C. Element determination in medieval soil samples by total reflection X-ray fluorescence analysis // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 480, № 2. P. 327-335.
133. Rodriguez N., Menendez N., Tornero J. Internal iron biomineralization in Imperata cylindrical, a perennial grass: chemical composition, speciation and plant localization // New Phytologist. 2005. V. 165. P. 781-789.
134. Fernandez-Ruiz R., Bermudez V. Determination of the Ta and Nb ratio in $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2005. V. 60, № 2. P. 231-235.
135. Fernandez-Ruiz R., Garcia-Heras M. Study of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry: Semi-quantitative approach // Spectrochim. Acta. Part B. 2007. V. 62, № 10. P. 1123-1129.
136. Rufo L., Rodriguez N., Amils R., de la Fuente V., Jimenez-Ballesta R. Surface geochemistry of soils associated to the Tinto River (Huelva, Spain) // Science of the Total Environment. 2007. V. 378. P. 223-227.
137. Varga I. Iodine determination in dietary supplement products by TXRF and ICP-AES spectrometry // Microchemical Journal. 2007. V. 85. P. 127-131.
138. Pinheiro T., Barreiros A., Alves L.C., Neres M., Fleming R., Silva J.N., Filipe P., Silva R. Changes of iron concentrations in skin and plasma of patients with hemochromatosis along therapy // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. V. 281, № 2. P. 161-164.
139. Askun H., Gulbakan B., Celikbicak O., Uzun C., Guven O., Salih B. Preconcentration and matrix elimination of Pb (II), Cd (II), Ni (II), and Co (II) by 8-hydroxyquinoline anchored poly(styrene-divinylbenzene) microbeads // J. Appl. Polymer Sci. 2008. V. 107. P. 2714-2722.
140. Staniszewski B., Freimann P. A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence // Spectrochim. Acta. Part B. 2008. V. 63, № 11. P. 1333-1337.
141. Fittschen U.E.A., Meirer F., Strelci C., Wobrauschek P., Thiele J., Falkenberg G., Pepponi G. Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and

- Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V. 63, № 12. P. 1489-1495.
142. Misra N.L., Varga I., Dhara S., Aggarwal S.K. A novel approach for chlorine determination in acidic medium by total reflection X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrom.* 2009. V. 38. P. 182-185.
143. Ovari M., Strelci C., Wobrauschek P., Zaray Gy. Determination of carbon in natural freshwater biofilms with total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64, № 8. P. 802-804.
144. Jimenez R.E.A. Total reflection X-ray fluorescence spectrometers for multielement analysis: status of equipment // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2331-2336.
145. Waldschlaeger U. Recent and future developments in low power total reflection X-ray fluorescence spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 10-11. P. 1115-1118.
146. Yuying H., Yingrong W., Limin Z., Guangcheng L., Wei H., Lizhen Yu., Jiabei Ch., Jiangfu L., Tongcun Zh., Enhua C. Beijing synchrotron radiation total-reflection X-ray fluorescence analysis facility and its applications on trace element study of cells // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2057-2062.
147. Costa A.C.M., Anjos M.J., Moreira S., Lopes R.T., de Jesus E.F.O. Analysis of mineral water from Brazil using total reflection X-ray fluorescence by synchrotron radiation // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. V. 58, № 12. P. 2199-2204.
148. Costa A.C.M., Anjos M.J., Lopes R.T., Perez C.A., Castro C.R.F. Multi-element analysis of sea water from Sepetiba Bay, Brazil, by TXRF using synchrotron radiation // *X-Ray Spectrom.* 2005. V. 34. P. 183-188.
149. Beckhoff B., Fliegau R., Kolbe M., Muller M., Weser J., Ulm G. Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. P. 7873-7882.
150. Strelci C., Wobrauschek P., Meirer F., Pepponi G. Synchrotron radiation induced TXRF // *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. V. 23. P. 792-798.
151. Moreira S., Vives A.E.S., Filho V.F.N., Zucchi O.L.A.D., Brienza S.M.B. Evaluation of element availability in bottom sediments by synchrotron total reflection X-ray fluorescence analysis (SR-TXRF) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 270, № 1. P. 87-91.
152. Vives A.E.S., Brienza S.M.B., Moreira S., Zucchi O.L.A.D., Barroso R.C., Filho V.F.N. Evaluation of the availability of heavy metals in lake sediments using SR-TXRF // *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res.* 2007. V. 579A, № 1. P. 503-506.
153. Lattuada R.M., Menezes C.T.B., Pavei P.T., Peralba M.C.R., Dos Santos J.H.Z. Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil // *J. Hazardous Materials.* 2009. V. 163. P. 531-537.
154. Pimentel P.M., Anjos M.J., Melo D.M.A., Melo M.A.F., Goncalves L.M. Jr., Silva C.N. Jr., Lopes R.T. Multi-elemental analysis of produced water by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence // *Talanta.* 2008. V. 74. P. 1231-1235.
155. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62. P. 567-576.
156. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969. 336 с.
157. Dargie M., Markowicz A., Tajani A., Valkovic V. Optimized sample preparation procedures for the analysis of solid materials by total reflection XRF // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 357. P. 589-593.
158. Schmitt M., Hoffmann P., Lieser K.H. Perspex as sample carrier in TXRF // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1987. V. 328. P. 593-594.
159. R.Klockenkämper, von Bohlen A. Survey of sampling techniques for solids suitable for microanalysis by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 571-576.
160. Fernandez-Ruiz R. Three empirical cases of the deposition morphology influence in the analytical quality of direct solid suspension measurements by total reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64, № 7. P. 672-678.
161. Содном Н., Далхсурэн Б., Ревенко А.Г., Гэрбиш Ш., Зузаан П., Даваа С. Рентгенофлуоресцентный экспрессный метод определения содержания многоэлементных руд // *Вопросы геологии и металлогении Восточной Монголии.* Улан-Батор: МонГУ, 1979. С. 33-47.
162. Ревенко А.Г., Паздников С.М., Зузаан П. Сопоставление интенсивностей рентгеновской флуоресценции для линий K- и L- серий // *Тез. докл. 13 Всес. сов. по рентг. и электронной спектр-и.* Львов, 1981. С. 54-55.
163. Ревенко А.Г., Паздников С.М., Зузаан П. Сопоставление интенсивностей рентгеновской флуоресценции для линий K- и L- серий // *Заводская лаборатория.* 1985. Т. 51, № 12. С. 16-20.
164. Barreiros M.A., Pinheiro T., Araujo M.F., Costa M.M., Palha M., da Silva R.C. Quality assurance of X-ray spectrometry for chemical analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2095-2106.
165. Owoade O.K., Olise F.S., Olaniyi H.B., Wegrzynek D. Model estimated uncertainties in the calibration of a total reflection x-ray fluorescence spectrometer using single-element standards // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35. P. 249-252.
166. Fernández-Ruiz R. The uncertainty in the multielemental quantification by TXRF: theoretical

- and empirical approximation // *Anal. Chem.* 2008. V.80, № 11. P. 8372–8381.
167. Knoth J., Reus U., Schwenke H. A formula for the background in TXRF as a function of the incidence angle and substrate material // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 10. P. 1513-1515.
168. Pérez R.D., Sánchez H.J., Rubio M., Pérez C.A. Mathematical model for evaluation of surface analysis data by total reflection XRF // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 5. P. 342-347.
169. Pajek M., Kubala-Kukus A. Censoring approach to the detection limits in X-ray fluorescence analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 10-11. P. 1739-1745.
170. Sánchez H.J. Detection limit calculations for the total reflection techniques of X-ray fluorescence analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2027-2036.
171. Nagata N., Peralta-Zamora P.G., Poppi R.J., Perez C.A., Bueno M.I.M.S. Multivariate calibrations for the SR-TXRF determination of trace concentrations of lead and arsenic in the presence of bromine // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35. P. 79-84.
172. Fittschen U.E.A., Hauschild S., Amberger M.A., Lammel G., Strelci C., Forster S., Wobrauschek P., Jokubonis C., Pepponi G., Falkenberg G., Broekaert J.A.C. A new technique for the deposition of standard solutions in total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) using pico-droplets generated by inkjet printers and its applicability for aerosol analysis with SR-TXRF // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 1098–1104
173. Hellin D., Fyen W., Rip J., Delande T., Mertens P.W., De Gendt S., Vinckier Ch. Saturation effects in TXRF on micro-droplet residue samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 1517-1523.
174. Chimidza S., Viksna A., Lindgren E.S. EDXRF and TXRF analysis of aerosol particles and the mobile fraction of soil in Botswana // *X-Ray Spectrom.* 2001. V. 30. P. 301-307.
175. Hallquist M., Boman J. Analysis of organic substances and trace elements in aerosol samples using Fourier transform infra-red and total reflection X-ray fluorescence methods, initial experiments // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 8. P. 1193-1197.
176. Schmelting M. Total reflection X-ray fluorescence – a tool to obtain information about different air masses and air pollution // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 8. P. 2127-2136.
177. Barreiros M. A., Carvalho M.L., Costa M.M., Marques M.I., Ramos M.T. Application of Total Reflection XRF to Elemental Studies of Drinking Water // *X-Ray Spectrom.* 1997. V. 26. № 4. P. 165-168.
178. Ревенко А.Г., Гэрбиш Ш., Петрова Г.П. Рентгенофлуоресцентный многоэлементный анализ природных вод // Тез. докл. Всеукраинской конф. по анал. химии. Харьков: Изд-во Института монокристаллов НАН Украины, 2000. С. 95.
179. Kurunczi S., Sakurai K. Natural water specimen preparation for TXRF analysis using a Johansson wavelength-dispersive spectrometer // *X-Ray Spectrom.* 2005. V. 34. № 1. P. 56-58.
180. Osan J., Torok S., Alföldy B., Alseccz A., Falkenberg G., Baik S.Y., Van Grieken R. Comparison of sediment pollution in the rivers of the Hungarian Upper Tisza Region using non-destructive analytical techniques // *Spectrochim. Acta.* 2007. V. 62B, № 2. P. 123–136.
181. Hatzistavros V.S., Koulouridakis P.E., Aretaki I.I., Kallithrakas-Kontos N.G. Bromate Determination in Water after Membrane Complexation and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. № 7. P. 2827-2832.
182. Alseccz A., Osan J., Kurunczi S., Alföldy B., Varhegyi A., Torok S. Analytical performance of different X-ray spectroscopic techniques for the environmental monitoring of the recultivated uranium mine site // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62, № 8. P. 769-776.
183. Kallithrakas-Kontos N., Hatzistavros V. TXRF cation analysis by anionic membrane collection // *X-Ray Spectrom.* 2009. V. 38. № 3. P. 229–233.
184. Aretaki I.-N.I., Kallithrakas-Kontos N.G. Total reflection X-ray fluorescence selenium analysis after reduction and quartz reflector adsorption // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. P. 979-982.
185. Mages M., Bandow N., Kuster E., Brack W., von Tumpling W. Zinc and cadmium accumulation in single zebrafish (*Danio rerio*) embryos — A total reflection X-ray fluorescence spectrometry application // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V. 63, № 12. P. 1443-1449.
186. Zarazua G., Avila-Perez P., Tejada S., Barcelo-Quintal I., Martinez T. Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 1180-1184.
187. Martinez T., Zarazua G., Avila-Perez P., Juarez F., Cabrera L., Martinez G. Characterization by total reflection X-ray fluorescence spectrometry of filtered water into the cave under the Sun Pyramid in Teotihuacan City // *Spectrochim. Acta.* 2008. 63B. P. 1420-1425.
188. Espinoza-Quinones F.R., Palacio S.M., Modenes A.N., Szymanski N., Zacarkim C.E., Zenatti D.C., Fornari M.M.T., Rizzutto M.A., Tabacniks M.H., Added N., Kroumov A.D. Water quality assessment of Toledo River and determination of metal concentrations by using SR-TXRF technique // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. V. 283. P. 465-470.
189. Mages M., Woelfl S., Ovari M., v. Tumpling W. Jr., Encina F. The use of a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for trace element determination in freshwater microcrustaceans (*Daphnia*) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 8. P. 1265-1272.

190. Wobrauschek P. Use of total reflection X-ray fluorescence analysis in the life sciences // *Biological trace element research* / Ed. by G.N. Schrauzer. Humana Press Inc. 1994. P. 65-71.
191. Trunova V., Parshina N., Kondratyev V. Determination of the distribution of trace elements in human hair as a function of the position on the head by SRXRF and TXRF // *J. Synchrotron Rad.* 2003. V. 10. P. 371-375.
192. Ostachowicz B., Boruchowska M., Lankosz M., Tomik B., Szczudlik A., Adamek D. Application of the TXRF method to the elemental analysis of cerebrospinal fluid in amyotrophic lateral sclerosis // *X-Ray Spectrom.* 2004. V. 33, № 1. P. 46-49.
193. Enrich C., Boeykens S., Caracciolo N., Custo G., Vazquez C. Honey characterization by total reflection x-ray fluorescence: evaluation of environmental quality and risk for the human health // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 4. P. 215-220.
194. Terra B.F., Araujo F.G., Calza C.F., Lopes F.G., Teixeira T.P. Heavy metal in tissues of three fish species from different trophic levels in a Tropical Brazilian River // *Water Air Soil Pollut.* 2008. V. 187. P. 275-284.
195. Wellenreuther G., Fittschen U.E.A., Achard M.E.S., Faust A., Kreplin Z., Meyer-Klaucke W. Optimizing total reflection X-ray fluorescence for direct trace element quantification in proteins I: Influence of sample homogeneity and reflector type // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V. 63, № 12. P. 1461-1468.
196. Martinez T., Lartigue J., Zarazua G., Avila-Perez P., Navarrete M., Tejeda S. Application of the Total Reflection X-ray Fluorescence technique to trace elements determination in tobacco // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V. 63, № 12. P. 1469-1472.
197. Da Silva M.P., Zucchi O.L.A.D., Ribeiro-Silva A., Poletti M.E. Discriminant analysis of trace elements in normal, benign and malignant breast tissues measured by total reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64, № 6. P. 587-592.
198. Gonzalez M., Tapia L., Alvarado M., Tornero J.T., Fernandez R. Intracellular determination of elements in mammalian cultured cells by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 885-888.
199. Varga A., Zaray G., Fodor F. Determination of element distribution between the symplasm and apoplasm of cucumber plant parts by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *J. Inorganic Biochem.* 2002. V. 89. P. 149-154.
200. Varga I., Rierpl E., Tusai A. Comparison of slurry preparation and microwave digestion of freshwater algae for multi-element analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14, № 5. P. 881-883.
201. Barkacs K., Varga A., Gal-Solymos K., Zaray G. Direct determination of metal concentrations in freshwater algae by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14, № 4. P. 577-581.
202. Montero A., Estevez J., Padilla R., Lopez D. Analytical performance of some methods for the determination of trace elements in lichens used as air quality assessment // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. V. 281. P. 569-575.
203. Revenko A.G., Revenko V.A. Application of X-ray fluorescence method of analysis to the study of cultural heritage materials // *Proc. Conf. on X-Ray Analysis.* Ulaanbaatar: 2006. P. 23-52.
204. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия (Обзор) // *Методы и объекты химического анализа.* 2007. Т. 2, № 1. С. 4-29.
205. Vazquez C., Albornoz A., Hajduk A., Elkin D., Custo G., Obrusky A. Total reflection X-ray fluorescence and archaeometry: Application in the Argentinean cultural heritage // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V. 63, № 12. P. 1415-1419.
206. Gasparics G., Csató I., Zárny Gy. Analysis of Antarctic Marine Sediment by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry // *Microchemical Journal.* 1997. V. 55, № 1. P. 56-63.
207. Carvalho M.L., Barreiros M.A., Costa M.M., Ramos M.T., Marques M.I. Study of Heavy Metals in Madeira Wine by Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis // *X-Ray Spectrom.* 1996. V. 25, № 1. P. 29-32.
208. Haswell S.J., Walmsley A.D. Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 131-134.
209. Anjos M.J., Lopes R.T., de Jesus E.F.O., Moreira S., Barroso R.C., Castro C.R.F. Trace elements in red and white wines using total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. V. 58. P. 2227-2332.
210. Cunha e Silva R.M., Almeida E., Valencia E.P.E., Filho V.F.N. Determination of Fe, Cu and Zn in sugar-cane spirits commercialized in Southeastern Brazil by TXRF // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 260, № 1. P. 3-7.
211. Gruber X., Kregsamer P., Wobrauschek P., Streli C. Total-reflection X-ray fluorescence analysis of Austrian wine // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 1214-1218.
212. Hoffmann P., Lieser K.H., Hein M., Flakowski M. Analysis of thin layers by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1989. V. 44, № 5. P. 471-476.
213. Разномазов В.М., Пономаренко В.О., Новиковский Н.М., Величко Ю.И., Ковтун А.П., Ведрин

ский Р.В., Сарычев Д.А. Рентгенофлуоресцентный спектрометр с полным внешним отражением первичного излучения для исследования кинетики напыления тонких плёнок // Заводская лаборатория. 2010. Т. 76, № 2. С. 33-37.

214. Dhara S., Misra N.L., Maind S.D., Kumar S.A., Chattopadhyay N., Aggarwal S.K. Forensic application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for elemental characterization of ink samples // Spectrochim. Acta. Part B. 2010. 65. P. 167-170.

215. Hein M., Hoffmann P., Lieser K.H., Ortner H.M. Application of X-ray fluorescence analysis with total reflection (TXRF) in material science // Fresenius J. Anal. Chem. 1992. V. 343. P. 760-764.

216. Zheludeva S., Kovalchuk M., Novikova N. Total reflection X-ray fluorescence study of organic nano-

structures // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V. 56, № 11. P. 2019-2026.

217. Piccirilli P., Caracciolo N., Enrich C., Boeykens S., Vazquez C., Rosen M. Water-polysaccharide macromolecules: competitive interaction on glass microspheres // X-Ray Spectrom. 2007. V. 36, № 4. P. 211-214.

218. Fernandez-Ruiz R., Capmany J. Determination of the rare-earth: Nb mass ratio in doped LiNbO_3 by the TXRF technique // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 867-869.

219. Aretaki I.N., Koulouridakis P., Kallithrakas-Kontos N. Total reflection X-ray fluorescence mercury analysis after immobilization on quartz surfaces // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 562. P. 252-257.

THE SPECIAL FEATURES OF ANALYTICAL TECHNIQUES FOR GEOLOGICAL SAMPLES USING TXRF SPECTROMETERS

Revenko A.G.

*Institute of the Earth's Crust, SB RAS
Irkutsk, Russia; xray@crust.irk.ru*

This paper presents special features of application of total reflection X-ray fluorescence method (TXRF) to the investigation of geological samples. The historical stages of this version development are briefly discussed. At present TXRF is the versatile technique for determining contents of element traces in samples of various types. Both liquids and powdered samples are analyzed. It is very easy to prepare an emitter from liquid sample. 5-50 μl of a sample under study is placed on a carrier and dried. The carrier is usually made of pure quartz or acrylic glass. Powdered samples are prepared as a suspension. This publication is the extended text of the report at the conference. In literature one can find the great number of examples of the TXRF application in different fields of investigation. However the TXRF application is mentioned quite rare when deciding geological problems. Main attention is given to possibilities for the investigation of powdered samples using TXRF.

Keywords: total-reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF), stages of instrumentation improvement, sample preparation, quantitative analysis of geological samples