

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-4-16-21>

ЭКСПРЕССНОЕ БЕЗНАВЕСОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНЫХ ОТНОШЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНЫ В ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

© Динара Хасановна Китаева*, Ольга Леонтьевна Лепендина, Валерия Николаевна Таланова, Ирина Васильевна Каранди, Анастасия Георгиевна Буюновская

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, д. 28; *e-mail: margaret@ineos.ac.ru

*Статья поступила 19 декабря 2022 г. Поступила после доработки 9 февраля 2023 г.
Принята к публикации 22 февраля 2023 г.*

В ходе синтеза новых металлоорганических соединений возникает необходимость оперативного контролирования элементного состава получаемых веществ на разных стадиях процесса. В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН для определения содержания металлов в составе веществ используют метод РФА по способу внешнего стандарта с разбавлением пробы эмульсионным полистиролом. При изготовлении анализируемых образцов-отражателей требуется точное взвешивание пробы и разбавителя, поскольку для вычисления содержания элементов необходимо значение коэффициента разбавления. В тех случаях, когда химиков-синтетиков интересует не точный элементный состав полученного соединения, а атомное отношение металлов, включенных в органическую матрицу, при изготовлении анализируемых образцов мы предлагаем исключить длительную процедуру взвешивания и использовать приблизительно отобранные массы веществ. Методика опробована при анализе ряда производных ферrocена, содержащих атомы платины, и предложен экспрессный безнавесочный способ определения атомных отношений Fe и Pt в продуктах синтеза по линиям FeK α и PtL α . Содержание металлов в образцах-излучателях находили по градуировочным уравнениям. Упрощение процедуры анализа и отсутствие взвешивания существенно ускоряют работу аналитика. Предложенный способ может использоваться в качестве предварительного критерия успешности синтеза ожидаемого продукта до проведения его полного элементного анализа.

Ключевые слова: элементный анализ; рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; РФА; металлоорганические соединения; ферrocен; железо; платина; атомные отношения.

RAPID WEIGHTLESS DETERMINATION OF THE ATOMIC RATIO OF IRON AND PLATINUM IN FERROCENE DERIVATIVES BY X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

© Dinara Kh. Kitaeva*, Olga L. Lependina, Valeria N. Talanova, Irina V. Karandi, Anastasiya G. Buyanovskaya

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), 28, ul. Vavilova, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Received December 19, 2022. Revised February 9, 2023. Accepted February 22, 2023.

When developing new organometallic compounds, the necessity for a rapid control of the elemental composition of the substances obtained arises at different stages of synthesis. This makes urgent the goal of speeding up the procedure of elemental analysis. The XFA method is traditionally used in the laboratory for microanalysis when determining the metal content in the substance composition according to the method of an external standard with a dilution of the substance sample with emulsion polystyrene. Precise weighing of the sample and diluent is required in the manufacture of analyzed reflector samples, since a dilution factor is needed to calculate the content of the elements. When synthetic chemists are interested in the atomic ratio of metals included in the organic matrix rather than in the exact elemental composition of the resulting compound, we propose to eliminate the lengthy weighing procedure and use measured amounts of substances in the manufacture of the analyzed samples. The developed technique is tested on a number of ferrocene derivatives containing platinum atoms, and a rapid weightless method for determining the atomic ratios of Fe and Pt in synthesis products is proposed. Analytical signals were measured on an X-ray fluorescence spectrometer SPECTROSCAN MAX-GVM (NPO Spectron LLC, St. Petersburg)

at the wavelengths of FeK α and PtL α lines in the 40 kV/0.5 mA mode. The metal content in the emitter samples was determined by the calibration equations. Simplification of the spectrometry procedure and the absence of weighing significantly speeds up the procedure. The proposed method can be used as a preliminary criterion for success synthesis of the desired product before the complete elemental analysis of the latter.

Keywords: elemental analysis; X-ray fluorescence analysis; XRF; organometallic compounds; ferrocene; iron; platinum; atomic ratios.

Введение

Одним из широко используемых неразрушающих методов элементного анализа является рентгенофлуоресцентный анализ [1, 2], который позволяет определять содержание большого числа элементов в разнообразных объектах: минералах, фармацевтической продукции, продуктах питания, археологической керамике, а также находит применение в биологии и медицине [3 – 9].

В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН рентгенофлуоресцентный анализ используется для определения содержания целого ряда металлов в составе новых синтезируемых металлоорганических соединений (МОС) [10 – 16]. Поскольку масса образцов для анализа, как правило, ограничена 5 – 10 мг, рентгенофлуоресцентное определение металлов проводят способом внешнего стандарта с разбавлением проб МОС в 100 – 200 раз эмульсионным полистиролом и последующим прессованием. Это позволяет получить однотипные по составу образцы-излучатели — таблетки, на 98 % состоящие из углерода. Диапазон содержаний металлов в анализируемых образцах (АО) составляет от 0,005 до 0,5 %. Условия разбавления позволяют нивелировать матричные эффекты при анализе проб разного элементного состава. При изготовлении анализируемых образцов-отражателей требуется точное взвешивание пробы и разбавителя, поскольку для последующего вычисления содержания элементов в пробах МОС необходимо значение коэффициента разбавления [17 – 20].

В ряде случаев исследователей в первую очередь интересует атомное отношение металлов, включенных в структуру вещества. В работе [21] была представлена методика определения атомных отношений металлов Nd/Ni, Sm/Ni, La/Co в биметаллических комплексах: образцы-излучатели и образцы сравнения готовили, натирая 8 – 12 мг вещества на целлюлозные подложки. Мы предлагаем определять атомные отношения металлов в прессованных таблетках. В настоящей работе на примере ряда производных ферроцена, содержащих атомы платины, показана возможность экспрессного безнавесочного определения атомных отношений железа и платины методом РФА.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Рентгеновскую флуоресценцию измеряли с использованием волнодисперсионного спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM» (НПО «Спектрон», Санкт-Петербург), снабженного рентгеновской трубкой с палладиевым анодом, в режиме 40 кВ/0,5 мА. Содержание железа и платины в анализируемых образцах (АО) определяли по градуировочным зависимостям.

Образцы сравнения (ОС) готовили разбавлением МОС, состав которых был установлен химическими методами. Рассчитанную по составу вещества массу МОС ($m_{\text{в}}$) измеряли на весах Mettler Toledo XP6 (точность — 0,001 мг). Навеску разбавителя эмульсионного полистирола марки ПСЭ-1 — массой 980 – 990 мг ($m_{\text{пс}}$) отбирали на весах Mettler Toledo AB 265-S (точность — 0,01 мг). Навески тщательно перемешивали в яшмовых ступках с добавлением 2 – 3 мл этилового спирта, высушивали на воздухе и прессовали в таблетки в пресс-форме диаметром 20 мм под давлением 10 т. Содержание элемента в ОС определяли, разделив его известное содержание в МОС на коэффициент разбавления

$$K_{\text{разб}} = (m_{\text{в}} + m_{\text{пс}})/m_{\text{в}}. \quad (1)$$

Нахождение градуировочных зависимостей. Аналитические сигналы определяли как интенсивность флуоресценции элемента в ОС за вычетом интенсивности сигнала фонового образца, изготовленного из ~1 г чистого полистирола. Для повышения точности результатов ОС экспонировали с обеих сторон по два раза с каждой, поворачивая кювету на 90°, поскольку конструкция прибора не позволяет облучать всю поверхность образцов.

Аналитический сигнал железа измеряли на длине волны линии FeK α 1937 мÅ (кристалл LiF200). В диапазоне содержаний железа от 0,05 до 0,25 % по результатам анализа шести ОС (по 4 параллельных определения для каждого) получили линейную градуировочную зависимость:

$$C(\text{Fe}) = 8,81 \cdot 10^{-6} \cdot I(\text{Fe}), \quad (2)$$

где $I(\text{Fe})$ — аналитический сигнал, имп/с; $C(\text{Fe})$ — содержание железа в АО, %.

Стандартное отклонение $C(\text{Fe})$ от линии регрессии составляет $4 \cdot 10^{-3} \%$.

Аналитический сигнал платины измеряли на длине волны линии PtLa 1313,1 мÅ (кристалл LiF200). В диапазоне содержаний платины от 0,08 до 0,35 % по результатам анализа семи АО ($n = 4$) получена линейная градуировочная зависимость для определения Pt:

$$C(\text{Pt}) = 1,27 \cdot 10^{-5} \cdot I(\text{Pt}), \quad (3)$$

где $I(\text{Pt})$ — аналитический сигнал, имп/с; $C(\text{Pt})$ — содержание платины в АО, %.

Стандартное отклонение $C(\text{Pt})$ от линии регрессии составляет $4,3 \cdot 10^{-3} \%$.

Изготовление анализируемых образцов. Для нахождения атомного отношения металлов, включенных в органическую матрицу, достаточно определить содержание металлов в таблетированных образцах-отражателях, поэтому для изготовления АО мы предлагаем исключить длительную процедуру взятия точных навесок МОС и полистирола и использовать приблизительно отмеренные массы веществ: около 1000 мг полистирола отмеряют по объему в предварительно проградуированном мерном стакане, 5 – 10 мг МОС отбирают специальным шпателем, после чего смесь перемешивают в ступках, высушивают и прессуют в таблетки так же, как при изготовлении ОС. Для каждого представленного на анализ вещества было изготовлено по два АО.

Образцы экспонировали с одной стороны два раза.

Обсуждение результатов

Проведен анализ трех синтезированных производных ферроцена с включенными атомами платины. В предоставленных партиях каждого из веществ безнавесочным способом определили атомные отношения металлов $n(\text{Fe})/n(\text{Pt})$ в целях подтверждения получения трех производных ферроцена с ожидаемыми брутто-формулами. Содержание железа и платины в АО определяли по градуировочным зависимостям, атомные отношения вычисляли по содержаниям элементов в АО с использованием соотношения

$$\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{Pt})} = \frac{C(\text{Fe})}{A_r(\text{Fe})} \bigg/ \frac{C(\text{Pt})}{A_r(\text{Pt})}, \quad (4)$$

где $C(\text{Pt})$ и $C(\text{Fe})$ — содержания элементов в АО, %; $A_r(\text{Pt})$ и $A_r(\text{Fe})$ — относительные атомные массы элементов.

Результаты определения атомных отношений представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, для полученных соединений 1-а, 1-б, 2-в и 3-б атомное отношение металлов близко к ожидаемому, и можно предполагать, что синтез прошел успешно, а для продуктов синтеза 2-а, 2-б и 3-а найденное отношение металлов не соответствует брутто-формуле. Очевидно, что состав веществ не соответствовал

Таблица 1. Атомные отношения $n(\text{Fe})/n(\text{Pt})$ в продуктах синтеза производных ферроцена, предполагаемые по формуле и найденные по содержаниям элементов в анализируемых образцах, изготовленных без взвешивания

Table 1. Atomic ratios $n(\text{Fe})/n(\text{Pt})$ in the products of synthesis of the ferrocene derivatives predicted by the formula and found from the content of elements in the analyzed samples manufactured without weighing

Предполагаемая брутто-формула	Партия	Теоретическое значение $n(\text{Fe})/n(\text{Pt})$	$C(\text{Fe})$, %	Δ , %* ($P = 0,95$, $f = 22$)	$C(\text{Pt})$, %	Δ , %* ($P = 0,95$, $f = 26$)	Найдено $n(\text{Fe})/n(\text{Pt})$	Δ^*					
$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Fe}_4\text{PtS}_4\text{P}_2$	1-а	4,0	0,198	$\pm 0,007$	0,167	$\pm 0,007$	4,1	$\pm 0,2$					
			0,206		0,176		4,1						
	1-б		0,101		0,093		3,8	$\pm 0,4$					
			0,071		0,065		3,8						
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FePtN}_4\text{Cl}_2$	2-а	1,0	0,100	$\pm 0,007$	0,217	$\pm 0,009$	1,6	$\pm 0,1$					
			0,132		0,289		1,6						
	2-б		0,088		0,222		1,4						
			0,101		0,246		1,4						
	2-в		0,060		0,207		1,0						
			0,078		0,314		0,9						
	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{FePtCl}_2$		3-а		1,0		0,088		$\pm 0,007$	0,161	$\pm 0,007$	1,9	$\pm 0,2$
							0,098			0,179		1,9	
3-б		0,100	0,340	1,0		$\pm 0,1$							
		0,068	0,256	0,9									

* Погрешность, вычисленная по уравнениям линейной регрессии.

заявленному, синтез не удался, и нет необходимости проводить полный элементный анализ этих веществ на содержание С, Н, N, Cl.

При недостаточном разбавлении образца полистиролом могут проявиться матричные эффекты: взаимное влияние атомов железа и платины, ослабляющее вторичное излучение элементов за счет поглощения, а также влияние других атомов (серы, фосфора, хлора и кислорода), которые могут привести к занижению полученных концентраций $C_{изм}$. Для учета возможного взаимного влияния элементов и определения истинных концентраций (C) вводили поправки на поглощение:

$$\gamma = \mu_m^{AO} / \mu_m^0, \quad (5)$$

$$C = \gamma C_{изм}, \quad (6)$$

где μ_m^{AO} , μ_m^0 — суммарные массовые коэффициенты ослабления излучения атома (Fe или Pt) в образцах-излучателях, содержащих мешающие элементы и без них соответственно.

Значения μ_m^{AO} , μ_m^0 и, соответственно, значения поправок на ослабление излучения железа $\gamma(Fe)$ и излучения платины $\gamma(Pt)$ можно приближенно оценить по известной формуле [1, 2]:

$$\mu = \sum (\mu_{mi})_j c_j, \quad (7)$$

где c_j — массовые доли всех элементов образца,

$$\sum_j c_j = 1;$$

$(\mu_{mi})_j$ — массовый коэффициент поглощения элементом j излучения i -го элемента (Fe или Pt), см²/г.

При допущении, что масса вещества, взятая приближенно, может колебаться в пределах 5 – 10 мг (соответственно, разбавление колеблется от 100 до 200), были рассчитаны поправки на поглощение при 100- и 200-кратном разбавлении. В расчетах использовали значения массовых долей элементов c_j в соответствии с заявленным составом веществ и справочные значения коэффициентов поглощения $(\mu_{mi})_j$ [22].

В табл. 2 приведены значения поправок, рассчитанные для продуктов успешного синтеза (веществ партий 1-а, 2-в и 3-б).

Расчеты, приведенные в табл. 2, показали, что при разбавлении пробы как в 100, так и в 200 раз поправочный коэффициент $\gamma(Fe)/\gamma(Pt)$ незначительно отличается от единицы, что свидетельствует об отсутствии взаимного влияния металлов. Следовательно, если масса вещества, отобранная без взвешивания, будет в пределах 5 – 10 мг, ошибка вследствие поглощения излучения элементами матрицы не существенна.

Для подтверждения правомерности предложенного безнавесочного способа проведено определение процентного содержания железа и пла-

Таблица 2. Уточненные значения атомных отношений с учетом поправок на поглощение излучения железа и платины элементами матрицы, рассчитанные для образцов, содержащих 5 и 10 мг МОС (100- и 200-кратное разбавление полистиролом)

Table 2. Refined values of atomic ratios adjusted for the mutual absorption of iron and platinum radiation calculated for samples containing 5 and 10 mg MOS (100- and 200-fold dilution with polystyrene)

Партия	m , мг	$K_{разб}$	$\gamma(Fe)$	$\gamma(Pt)$	$\gamma(Fe)/\gamma(Pt)$	Уточненное значение $n(Fe)/n(Pt)$	Δ
1-а	10	100	1,1	1,16	0,95	3,9	$\pm 0,2$
	5	200	1,05	1,08	0,97	4,0	
2-в	10	100	1,163	1,084	1,07	1,0	$\pm 0,1$
	5	200	1,087	1,077	1,01	0,9	
3-б	10	100	1,161	1,082	1,07	1,1	$\pm 0,1$
	5	200	1,078	1,044	1,03	1,0	

Таблица 3. Содержание железа и платины в производных ферrocена и атомные отношения металлов, найденные по методике со взвешиванием пробы и полистирола

Table 3. The content of iron and platinum in ferrocene derivatives and the atomic ratios of metals determined by the method with weighing the sample and polystyrene

Предполагаемая брутто-формула	Теоретическое значение массовой доли элемента в МОС		Партия	Массовая доля элемента в МОС, найдено		$n(Fe)/n(Pt)$, найденно
	$\omega(Fe)$, %	$\omega(Pt)$, %		$\omega(Fe)$, % ($P = 95, f = 22$)	$\omega(Pt)$, % ($P = 95, f = 26$)	
$C_{40}H_{40}Fe_4PtS_4P_2$	19,78	17,27	1-а	$20,1 \pm 0,5$	$17,1 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,2$
$C_{14}H_{18}FePtN_4Cl_2$	9,90	34,58	2-в	$9,8 \pm 0,8$	$34,0 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,1$
$C_{18}H_{13}O_3FePtCl_2$	9,32	32,56	3-б	$9,4 \pm 0,4$	$32,0 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,1$

тины в представленных МОС традиционным методом [17, 18] со взятием точных навесок вещества и разбавителя и вычислением коэффициента разбавления. Измерения проводили по два раза с каждой стороны. Найденные содержания металлов в МОС в пределах погрешности совпадали с теоретическими. Вычисленные по ним атомные отношения также совпадали с теоретическими и с определенными безнавесочно, что подтверждает правильность предложенного способа (табл. 3).

Заключение

На примере МОС, содержание металлов в которых не превышает 35 %, показано, что определение атомных отношений Fe/Pt возможно в образцах-излучателях, изготовленных без взятия точных навесок. Для вычисления атомных отношений достаточно экспонирования АО с одной стороны. Упрощение процедуры анализа и отсутствие взвешивания существенно ускоряют работу аналитика.

Предложенный способ может использоваться для контроля процессов получения новых металлоорганических соединений, а также полимерных композитов в качестве предварительного критерия успешности синтеза ожидаемого продукта до проведения его полного элементного анализа.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука. Физматлит, 1969. — 336 с.
2. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 207 с.
3. Бахтияров А. В., Савельев С. К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. — 132 с.
4. Ревенко А. Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в биологии и медицине / Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 4. С. 236 – 276. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.005
5. Pashkova G. V., Zhilicheva A. N., Chubarov V. M., et al. Improvement of Suspension-Assisted Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Ores Using Wet Grinding and Empirical Calibrations / Spectrochim. Acta, B. 2022. Vol. 198. 106549. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106549
6. Рожманова Н. Б., Сорокина Н. М., Тихомирова Т. И. Сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения мышьяка в водах / Химическая безопасность. 2021. Т. 5. № 1. С. 156 – 165. DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19010
7. Куминова Я. Ф., Филичкина В. А., Филиппов М. Н., Козлов А. С. Рентгенофлуоресцентное определение титана, циркония и хрома в титан-циркониевых песках бешпагирского месторождения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 11. С. 22 – 26. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-22-26
8. Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Ромашова Т. В. Факторы, влияющие на результаты определения фтора в горных породах рентгенофлуоресцентным методом с использованием прессованных таблеток / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 7. С. 645 – 652. DOI: 10.31857/S0044450222060023
9. Пашкова Г. В., Мухамедова М. М., Чубаров В. М. и др. Сравнительный анализ методик рентгенофлуоресцентного определения элементного состава археологической керамики из малых навесок / Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 1. С. 20 – 33. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.1.001
10. Zhizhko P. A., Pichugov A. V., Bushkov N. S., et al. Catalytic Imido-Transfer Reactions of Well-Defined Silica-Supported Titanium Imido Complexes Prepared via Surface Organometallic Chemistry / Organometallics. 2020. Vol. 39. N 7. P 1014 – 1023. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00779
11. Саид-Галиев Э. Е., Абрамчук С. С., Хохлов А. Р. и др. Синтез серебряных композитов ультрадисперсного политетрафторэтилена и его фракций в среде сверхкритического диоксида углерода и исследование его структуры / Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2020. Т. 62. № 2. С. 139 – 152. DOI: 10.31857/S2308113920020047
12. Rumyantsev A. V., Pichugov A. V., Bushkov N. S., et al. Direct imidation of lactones via catalytic oxo/imido heterometathesis / Chem. Commun. 2021. Vol. 57. N 21. P 2625 – 2628. DOI: 10.1039/d0cc08274k
13. Pichugov A. V., Bushkov N. S., Rumyantsev A. V., et al. Design of 4-Coordinate Ti Imido Aryloxy on the Surface of Silica for Catalytic Oxo/Imido Heterometathesis / Helvetica Chim. Acta. 2022. Vol. 105. N 6. e202200030. DOI: 10.1002/hlca.202200030
14. Kuznetsova S. A., Gorodishch I. V., Gak A. S., et al. Chiral titanium, vanadium salen complexes as catalysts for carbon dioxide and epoxide coupling reactions / Tetrahedron. 2021. Vol. 2. 131929. DOI: 10.1016/j.tet.2021.131929
15. Шибаев А. В., Дороганов А. П., Ларин Д. Е. и др. Гидрогели полисахарида карбоксиметилгидроксипропилгуара, сшитого ионами мультивалентного металла / Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2021. Т. 63. № 1. С. 26 – 35. DOI: 10.31857/S2308112021010089
16. Stamer K. S., Pigaleva M. A., Pestrikova A. A., et al. Water Saturated with Pressurized CO₂ as a Tool to Create Various 3D Morphologies of Composites Based on Chitosan and Copper Nanoparticles / Molecules. 2022. Vol. 27. N 21. 7261. DOI: 10.3390/molecules27217261
17. Методы количественного элементного микроанализа / Под ред. Н. Э. Гельман. — М.: Химия, 1987. — 293 с.
18. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Буяновская А. Г. и др. Причины погрешностей неdestructивного способа рентгенофлуоресцентного анализа малых проб с разбавлением твердым разбавителем при определении марганца в цимантренах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 65 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-10-65-69
19. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х., Буяновская А. Г. Экспресс-метод рентгенофлуоресцентного анализа интеркаляционных соединений на содержание молибдена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 9. С. 24 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-24-29
20. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х. и др. Экспресс-метод рентгенофлуоресцентного анализа интеркаляционных соединений на содержание кобальта и молибдена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 8. С. 12 – 18. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-8-12-18
21. Сорокина Н. М., Абдюшев П. Р., Кузьмина Н. П. Рентгенофлуоресцентное определение мольного отношения метал-

лов в гетеробиметаллических комплексах / Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 9. С. 943 – 947.

22. **Блохин М. А., Швейцер И. Г.** Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982. — 373 с.

REFERENCES

1. **Losev N. F.** Quantitative X-ray spectral fluorescence analysis. — Moscow: Nauka. Fizmatlit, 1969. — 336 p. [in Russian].
2. **Losev N. F., Smagunova A. N.** Fundamentals of X-ray spectral fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 207 p. [in Russian].
3. **Bakhtiyarov A. V., Savel'ev S. K.** X-ray fluorescence analysis of mineral raw materials. — St. Petersburg: Izd. Sankt-Peterburg. Univ., 2014. — 132 p. [in Russian].
4. **Revenko A. G.** X-ray Fluorescence Analysis in Biology and Medicine / Anal. Kontrol'. 2020. Vol. 24. N 4. P. 236 – 276 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.005
5. **Pashkova G. V., Zhilicheva A. N., Chubarov V. M., et al.** Improvement of Suspension-Assisted Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Ores Using Wet Grinding and Empirical Calibrations / Spectrochim. Acta, B. 2022. Vol. 198. 106549. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106549
6. **Rozhmanova N. B., Sorokina N. M., Tikhomirova T. I.** Sorption-x-ray Fluorescence Method for the Determination of Arsenic in Water / Khim. Bezopasn. 2021. Vol. 5. N 1. P. 156 – 165 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19010
7. **Kuminova Y. V., Filichkina V. A., Filippov M. N., Kozlov A. S.** X-ray Fluorescent Determination of Titanium, Zirconium, and Chromium in Titanium-Zirconium Sands of the Beshpagirskoe Deposit / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 11. P. 22 – 26 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-22-26
8. **Kuzmina T. G., Troneva M. A., Romashova T. V.** Factors affecting the determination of fluorine in rocks by x-ray fluorescence spectrometry using pressed pellets / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 7. P. 874 – 881. DOI: 10.1134/S1061934822060077
9. **Pashkova G. V., Mukhamedova M. M., Chubarov V. M., et al.** Comparative analysis of X-Ray Fluorescence Methods for Elemental Composition Determination of the Archaeological Ceramics from Low Sample Quantity / Anal. Kontrol'. 2021. Vol. 25. N 1. P. 20 – 33 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.1.001
10. **Zhizhko P. A., Pichugov A. V., Bushkov N. S., et al.** Catalytic Imido-Transfer Reactions of Well-Defined Silica-Supported Titanium Imido Complexes Prepared via Surface Organometallic Chemistry / Organometallics. 2020. Vol. 39. N 7. P. 1014 – 1023. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00779
11. **Said-Galiyev E. E., Abramchuk S. S., Khokhlov A. R., et al.** Silver composites of ultradisperse polytetrafluoroethylene and its fractions in supercritical carbon dioxide: synthesis and structural study / Polym. Sci. Ser. B. 2020. Vol. 62. N 2. P. 125 – 136. DOI: 10.1134/S1560090420020049
12. **Rumyantsev A. V., Pichugov A. V., Bushkov N. S., et al.** Direct imidation of lactones via catalytic oxo/imido heterometathesis / Chem. Commun. 2021. Vol. 57. N 21. P. 2625 – 2628. DOI: 10.1039/d0cc08274k
13. **Pichugov A. V., Bushkov N. S., Rumyantsev A. V., et al.** Design of 4-Coordinate Ti Imido Aryloxy on the Surface of Silica for Catalytic Oxo/Imido Heterometathesis / Helvetica Chim. Acta. 2022. Vol. 105. N 6. e202200030. DOI: 10.1002/hlca.202200030
14. **Kuznetsova S. A., Gorodishch I. V., Gak A. S., et al.** Chiral titanium, vanadium salen complexes as catalysts for carbon dioxide and epoxide coupling reactions / Tetrahedron. 2021. Vol. 2. 131929. DOI: 10.1016/j.tet.2021.131929
15. **Shibaev A. V., Doroganov A. P., Larin D. E., et al.** Hydrogels of polysaccharide carboxymethyl hydroxypropyl guar crosslinked by multivalent metal ions / Polym. Sci. Ser. A. 2021. Vol. 63. N 1. P. 24 – 33. DOI: 10.1134/S0965545X21010089
16. **Stamer K. S., Pigaleva M. A., Pestrikova A. A., et al.** Water Saturated with Pressurized CO₂ as a Tool to Create Various 3D Morphologies of Composites Based on Chitosan and Copper Nanoparticles / Molecules. 2022. Vol. 27. N 21. 7261. DOI: 10.3390/molecules27217261
17. Methods of quantitative elemental microanalysis / N. E. Gelman, Ed. — Moscow: Khimiya, 1987. — 293 p. [in Russian].
18. **Talanova V. N., Lependina O. L., Buyanovskaya A. G., et al.** Sources of Errors in Nondestructive X-ray Fluorescence Analysis of Small Samples Diluted with a Solid Diluent: XRF Determination of Mn in Cymantrenes / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 10. P. 65 – 69 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-10-65-69
19. **Talanova V. N., Lependina O. L., Kitaeva D. Kh., Buyanovskaya A. G.** Rapid X-ray Fluorescence Analysis of Intercalation Compounds for Molybdenum content / Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N 14. P. 1422 – 1426 [in Russian]. DOI: 10.1134/s0020168521140144
20. **Talanova V. N., Lependina O. L., Kitaeva D. Kh., et al.** Rapid X-Ray Fluorescence Analysis of Intercalation Compounds for Molybdenum and Cobalt Content / Inorg. Mater. Vol. 58. N 14. P. 31 – 36. DOI: 10.1134/S0020168522140151
21. **Sorokina N. M., Abdushev P. R., Kuz'mina N. P.** X-ray Fluorescence Determination of the Molar Ratio of Metals in Heterobimetallic Complexes / J. Anal. Chem. 2007. Vol. 62. N 9. P. 852 – 856. DOI: 10.1134/S1061934807090080
22. **Blokhin M. A., Schwetser I. G.** X-ray spectral reference book. — Moscow: Nauka, 1982. — 373 p. [in Russian].