

Использование способа стандарта-фона при определении элементов в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением

***Г.В. Пашкова^{1,2}, М.М. Мухамедова^{1,2}, Т.С. Айсуева³,
А.Л. Финкельштейн^{1,3}, А.А. Щетников^{1,4}**

¹Институт земной коры СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128

²Иркутский государственный университет,

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1

³Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А

⁴Иркутский научный центр СО РАН,

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 134

*Адрес для переписки: Пашкова Галина Валерьевна, E-mail: pashkova.gv@yandex.ru

Поступила в редакцию 4 апреля 2018 г., после исправления – 25 апреля 2018 г.

Предложена методика определения содержаний Al_2O_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , V , Cr , MnO , Fe_2O_3 , Ni , Cu , Zn , Rb , Sr и Ba в донных отложениях с помощью рентгеновского спектрометра с полным внешним отражением (ПВО). Способ подготовки проб, основанный на нанесении на подложку-отражатель 10 мкл суспензии, приготовленной из 20 мг измельченной пробы и 2 мл 0.5 % водного раствора метилцеллюлозы, выбран как оптимальный. Погрешность пробоподготовки для большинства аналитов не превышает 10 %. Для расчета содержаний элементов применили способ стандарта-фона, где аналитическим параметром является отношение интенсивности аналитической линии к интенсивности некогерентно рассеянного образцом первичного излучения MoK_{α} -линии рентгеновской трубки. Использование интенсивности некогерентно рассеянного образцом первичного излучения позволяет учитывать вариации поверхностной плотности высушенной пробы на подложке. Контроль правильности определений с помощью стандартных образцов БИЛ-1 и СГХ-1 показал, что способ стандарта-фона не уступает широко используемому в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) с ПВО способу внутреннего стандарта, и в большинстве рассмотренных случаев обеспечивает лучшую правильность результатов. Проведено сравнение результатов РФА ПВО с результатами, полученными с помощью традиционного РФА для проб донных отложений. Показано, что изменения содержаний элементов по глубине керна, полученные двумя методами, имеют общую тенденцию и согласуются между собой.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, РФА, полное внешнее отражение, РФА ПВО, донные отложения, метилцеллюлоза, внутренний стандарт, способ стандарта-фона

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 2, pp. 136-146

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.2.004

Using Scattered Radiation Method in element analysis of sediments by total reflection X-ray fluorescence

***G.V. Pashkova^{1,2}, M.M. Mukhamedova^{1,2}, T.S. Aisueva³,
A.L. Finkelshtein^{1,3}, A.A. Shchetnikov^{1,4}**

¹Institute of the Earth's Crust, SB RAS, Lermontov st., 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation

²Irkutsk State University, 1 K. Marx St., Irkutsk, 664003, Russian Federation

³Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Favorsky st., 1A, Irkutsk, 664033, Russian Federation

⁴Irkutsk Scientific Center, SB RAS, Lermontov st., 134, Irkutsk, 664033, Russian Federation

*Corresponding author: Galina V. Pashkova, E-mail: pashkova.gv@yandex.ru

Submitted 04 April 2018, received in revised form – 25 April 2018

A technique for determining Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr and Ba in sediments by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) was proposed. Sample preparation procedure consisting of suspending 20 mg of powdered sample in 2 ml of a 0.5% methylcellulose solution and depositing a volume 10 μ L of a slurry on the reflector showed to be the most suitable. The sample preparation error did not exceed 10% for most analytes. In order to calculate the concentration of the elements, scattered radiation method was used where the analytical parameter was the ratio between the intensity of the analytical line and the intensity of the scattered incoherent radiation of the MoK α line. Using the intensity of the scattered incoherent radiation allowed taking into the account the variations in the surface density of the dried sample on the reflector. To control accuracy, certified "BIL-1" and "SGH-1" reference materials were used. It was shown that the scattered radiation method does not concede with the internal standard method widely used in TXRF and provides better results than the internal standard method in most cases. The TXRF results obtained for the sediment samples were compared to the results obtained by a conventional X-ray fluorescence spectrometer. It was shown that the changes in the element content along with the core depth obtained by both methods, were consistent and had a common tendency.

Key words: X-ray fluorescence analysis, XRF, total reflection X-ray fluorescence, TXRF, sediments, methylcellulose, internal standard, scattered radiation method.

Введение

Распространенным способом подготовки твердых образцов к рентгенофлуоресцентному анализу с полным внешним отражением (РФА ПВО) является приготовление суспензий, где дисперсной фазой являются частицы порошка анализируемого материала [1]. Для этого навеску измельченного образца (10-50 мг) тщательно перемешивают с 1-5 мл дисперсионной среды (вода [2, 3], Тритон X [4-12], глицерин [13]). Как правило, содержания определяют способом внутреннего стандарта, добавляя в суспензию раствор элемента сравнения. Из полученной суспензии отбирают аликвоту 5-10 мкл, наносят ее на подложку-отражатель и высушивают. При таких условиях подготовки проб причинами, затрудняющими проведение количественного РФА ПВО, является нестабильность суспензии из-за седиментационных процессов и неравномерное распределение в ней внутреннего стандарта, несоответствие высушенной суспензии на подложке критерию «тонкого» слоя, особенно для элементов с низкоэнергетической рентгеновской флуоресценцией. На результаты анализа также оказывают влияние размер частиц, минеральный (фазовый) состав, наложение линий элементов, неточная деконволюция спектра. Классический вариант способа внутреннего стандарта не всегда позволяет учесть перечисленные выше факторы, поэтому в литературе предложен ряд дополнительных процедур при количественном РФА ПВО, например, использование способа внешнего стандарта при определении К и Са в пищевых продуктах [3], введение поправочных коэффициентов при анализе образцов плаценты человека [10] и строительных материалов [2], использование кривых относительной чувствительности, построенных с помощью образцов почв с известными концентрациями элементов [9].

В работах [14-17] показано, что при анализе некоторых органических веществ (дизельное топливо [14], нефть [15], сыворотка крови [16, 17]) методом РФА ПВО, в качестве аналитического параметра может быть использовано отношение интенсивности аналитической линии (I) к интенсивности некогерентно рассеянного образца первичного излучения (I_{inc}).

Известно, что отношение I/I_{inc} используется при рентгенофлуоресцентном анализе как органических, так и неорганических материалов способом стандарта-фона. В данной работе мы оценили возможность использования способа стандарта-фона при определении содержаний Al₂O₃, K₂O, CaO, TiO₂, V, Cr, MnO, Fe₂O₃, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Ba в донных отложениях методом РФА ПВО. Для получения образца в виде тонкой пленки на подложке-отражателе предложен способ приготовления излучателей с использованием водного раствора метилцеллюлозы.

Экспериментальная часть

Аппаратура

Спектрометр S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия) укомплектован рентгеновской трубкой с Мо-анодом, многослойным монохроматором (Ni/C), кремний-дрейфовым детектором (SDD) площадью 30 мм² с энергетическим разрешением ~150 эВ на MnK α -линии. Измерения всех элементов проводили при напряжении на трубке 50 кВ и силе тока 750 мкА. Время измерения одной пробы 1000 сек.

В качестве примера на рис. 1 представлен спектр стандартного образца (СО) БИЛ-1 (байкальский ил). Выделение пиков (деконволюция спектра), учет наложений линий и расчет содержаний элементов выполнены с помощью программы Spectra-6. На каждом измеренном спектре выделяли область ROI (region of interest), включающую пик некогерент-

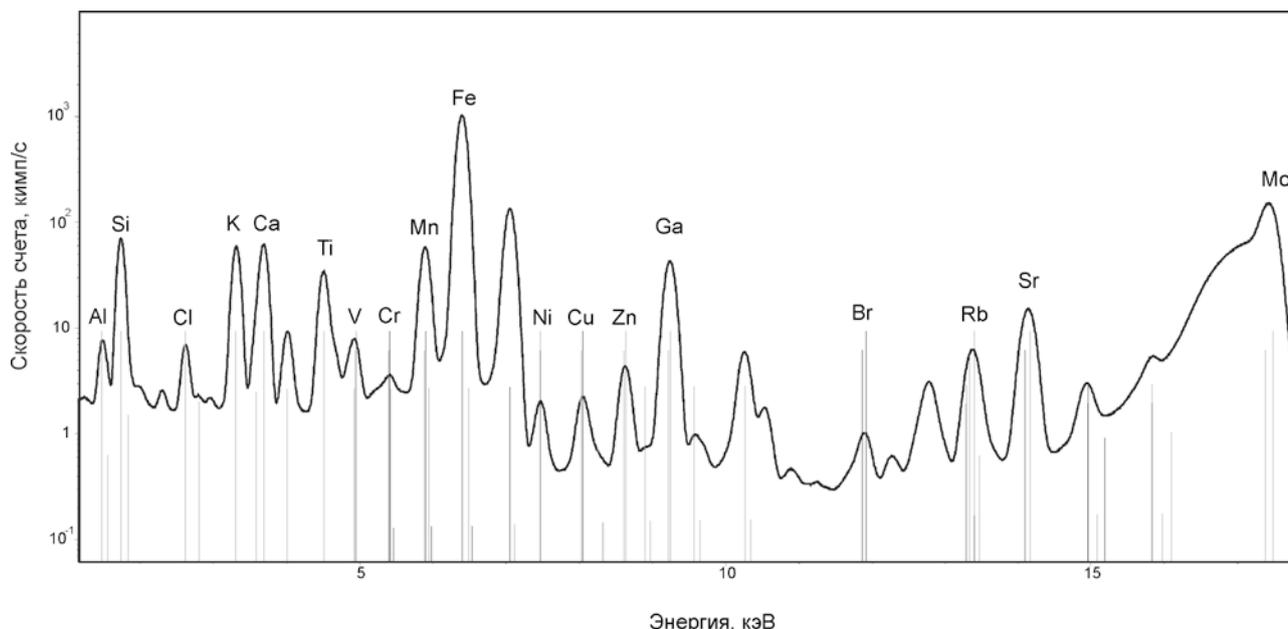


Рис. 1. Спектр стандартного образца БИЛ-1 в диапазоне
Fig. 1. X-ray spectrum of 'BIL-1' reference material

но рассеянного образцом первичного излучения MoK_α -линии рентгеновской трубки ($E = 16.9$ кэВ).

Стандартные образцы состава

Для построения градуировочных характеристик выбрано 12 СО: БИЛ-2 (донные отложения озера Байкал), СГХ-3 (ил терригенный фоновый), СГХ-5 (ил аномальный) СГХМ-1 (карбонатно-силикатные рыхлые отложения), СГХМ-2 и СГХМ-4 (алюмосиликатные рыхлые отложения), СГХМ-3 (карбонатно-силикатные рыхлые отложения), СДО-1 (глина терригенная), СДО-2 (ил вулканогенно-терригенный), СДО-3 (ил известковый), СДО-8 (ил кремнистый), СДО-9 (глина красная глубоководная) [18]. Содержания оксидов (% мас.) в СО изменялись в диапазонах Al_2O_3 – 3.6-16.8; K_2O – 0.51-3.56; CaO – 0.41-39.2; TiO_2 – 0.27-2.3; MnO – 0.07-1.77; Fe_2O_3 – 2.4-11.8; содержания микроэлементов (мг/кг): V – 57-200; Cr – 34-206; Ni – 31-370; Cu – 30-260; Zn – 50-240; Rb – 11-190; Sr – 130-1200; Ba – 350-3200.

СО БИЛ-1 (байкальский ил) и СГХ-1 (ил карбонатный фоновый) выбраны для контроля правильности результатов РФА ПВО.

Способы приготовления излучателей

Использовали два способа подготовки проб к РФА ПВО. Первый способ, широко используемый на практике, заключается в приготовлении суспензии на основе поверхностно-активного вещества Triton X-100. Навеску пробы массой 20 мг смешивали с 2 мл 1 % мас. раствора Triton X-100 (Amresco). В приготовленную суспензию добавляли внутренний стандарт – 200 мкл раствора Ga (CertiPUR®, Merck) с концентрацией 100 мг/л и перемешивали, затем 10 мкл суспензии наносили на кварцевую

подложку-отражатель и высушивали. Расчетная концентрация Ga в сухом остатке составила 1000 мг/кг. В анализируемых СО и пробах содержание Ga менее 15 мг/кг.

Во втором способе подготовки проб в качестве дисперсионной среды использовали водный раствор метилцеллюлозы. В работах [22-24] раствор метилцеллюлозы применяли для приготовления градуировочных образцов (ГО) в виде тонких полимерных пленок при традиционном РФА аэрозолей. Для проведения РФА ПВО навеску пробы (10, 20, 30, 40, 50 мг) смешивали с 2 мл 0.5 % раствора метилцеллюлозы и 10 мкл полученной смеси наносили на кварцевую подложку-отражатель и высушивали. Концентрацию метилцеллюлозы подбирали таким образом, чтобы обеспечить получение высушенного образца на подложке в виде однородной тонкой пленки. Сравнили излучатели, полученные при использовании навески 20 мг пробы и 0.5, 1 и 2 % мас. водного раствора метилцеллюлозы. Для приготовления раствора навеску сухой метилцеллюлозы заливали бидистиллированной водой, нагретой до температуры 70-80 °С, тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре до полного растворения. Визуально установлено, что при использовании 1 или 2 % мас. раствора метилцеллюлозы поверхность и края высушенного в виде пленки образца на подложке получаются неровными. При использовании 0.5 % мас. раствора излучатель представлял собой высушенную однородную пленку диаметром около 5-6 мм. На рис. 2 представлены изображения, полученные с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX-51 в проходящем свете. Видны различия в однородности излуча-

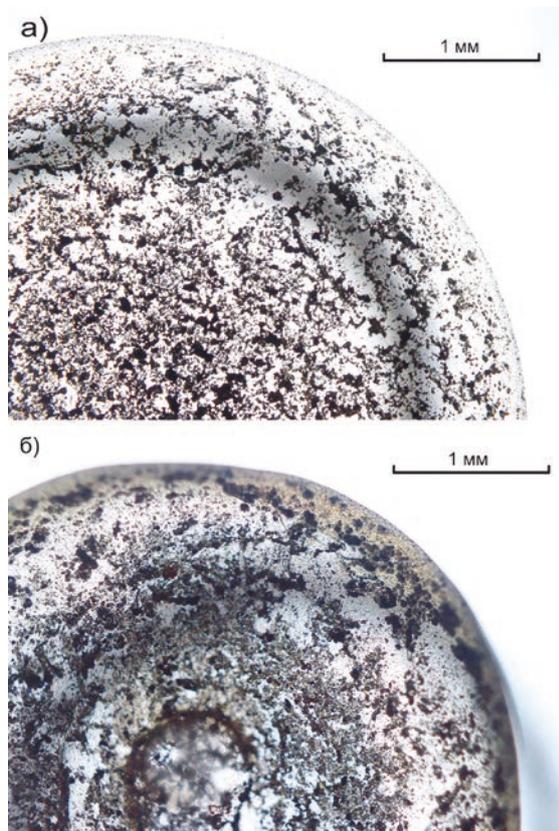


Рис. 2. Изображения, полученные с помощью микроскопа в проходящем свете, для края излучателя из высушенной суспензии на подложке-отражателе, приготовленной из 20 мг образца и 0.5% (а) или 2% (б) раствора метилцеллюлозы

Fig. 2. Microscope images in transmitted light for the edge of the dried sample spot on the reflector prepared by suspending 20 mg of the sediment sample and 0.5% (a) or 2% (b) methylcellulose solution respectively

телей, приготовленных из 0.5% мас. (рис. 2, а) и 2% мас. (рис. 2, б) раствора метилцеллюлозы.

Результаты и их обсуждение

Обоснование использования пика некогерентно рассеянного излучения как внутреннего стандарта

Отбор аликвоты суспензии и процесс нанесения ее на подложку может вносить значительный вклад в погрешность анализа [21, 25]. Вариации массы высушенного остатка суспензии на подложке зависят от стабильности и однородности подготовленной суспензии, так как концентрация твердых частиц образца может быть отличной в разных частях пробирки из-за нежелательных процессов седиментации [13].

Добавление внутреннего стандарта позволяет учесть погрешности, связанные с приготовлением излучателя к РФА ПВО, если внутренний стандарт равномерно распределен в пределах высушенного образца. Высушенный образец на подложке может быть представлен в форме тонкого

цилиндра [26]. В этом случае выражение для зависимости интенсивности флуоресценции от размера твердого образца можно представить в следующем виде:

$$I_i \approx const \cdot C_i \frac{1 - \exp(-\mu_{m1}\rho D)}{\mu_{m1}\rho D} \cdot \frac{1 - \exp(-\mu_{mi}\rho d)}{\mu_{mi}}, \quad (1)$$

где C_i – содержание аналита; μ_{m1} и μ_{mi} – массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения пробой соответственно; ρ – плотность высушенного образца, D – диаметр образца (цилиндра) на отражателе, d – высота образца (цилиндра).

При нанесении 10 мкл суспензии, приготовленной из 20 мг образца и 2 мл 0.5% мас. раствора метилцеллюлозы, на отражатель, поверхностная плотность высушенного образца диаметром 5-6 мм составляет $\rho d \sim 3.5-5.0$ мкг/см². На примере состава СО «СГХ-3» рассчитанное значение $\mu_{mp}\rho d$ составляет менее 0.1-0.2 для аналитических линий элементов с атомным номером $Z \geq 20$ (Са) и, следовательно, $1 - \exp(-\mu_{mi}\rho d) \approx \mu_{mi}\rho d$. Для первичного излучения линии МоК α : $\mu_{m1}\rho D > 7$ и $1 - \exp(-\mu_{m1}\rho D) \approx 1$. Таким образом из уравнения (1) следует, что интенсивность флуоресценции как аналита (I_i), так и внутреннего стандарта (I_{Ga}) пропорциональна поверхностной плотности образца и, соответственно, пропорциональна массе образца на подложке. В этом приближении отношение I_i/I_{Ga} зависит в основном от содержания элемента и учитывает возможные вариации массы образца на подложке.

В описанных выше условиях интенсивность некогерентного рассеяния (I_{inc}) также может быть представлена в виде выражения (1), если заменить C_i на массовый дифференциальный коэффициент некогерентного рассеяния $d\sigma_{inc}^m$, который слабо зависит от химического состава образца. При этом значение I_{inc} также пропорционально поверхностной плотности образца, а отношение I_i/I_{inc} будет зависеть в основном только от содержания аналита.

Оценка погрешностей приготовления излучателей

Влияние массы образца на погрешность приготовления излучателей на основе раствора метилцеллюлозы, оценили, планируя эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа [27]. Из каждой смеси, полученной из навесок 10, 20, 30, 40 и 50 мг образца СГХ-3 и 2 мл 0.5% мас. раствора метилцеллюлозы, готовили по 10 излучателей и от каждого излучателя в условиях повторяемости измеряли интенсивности I_i и I_{inc} и рассчитывали I_i/I_{inc} . Суммарную погрешность (коэффициент вариации V_Σ) разложили на составляющие: V_B – коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения аналитического параметра I_i/I_{inc} ; $V_{пп}$ – коэффициент вариации, обусловленный нестабильностью условий изготовления излучате-

Таблица 1

Оценка коэффициентов вариации, характеризующих воспроизводимость измерения (V_B) аналитического параметра I_i/I_{inc} и погрешность приготовления ($V_{пп}$) излучателей на основе метилцеллюлозы при использовании разных навесок

Table 1

Coefficients of variation characterizing the reproducibility of the measurements (V_B) of the analytical parameter I_i/I_{inc} and the error of the samples preparation ($V_{пп}$) from methylcellulose using different weights

Элемент	Коэффициент вариации (%) при использовании навесок									
	10 мг		20 мг		30 мг		40 мг		50 мг	
	V_B	$V_{пп}$	V_B	$V_{пп}$	V_B	$V_{пп}$	V_B	$V_{пп}$	V_B	$V_{пп}$
Al	0.98	6.4	2.1	4.9	1.4	20	0.60	44	1.3	41
K	0.87	4.6	1.2	2.9	0.98	13	0.68	28	0.88	28
Ca	1.0	7.5	1.5	5.1	1.1	12	0.63	24	1.1	25
Ti	1.3	5.1	1.8	5.6	1.3	4.5	0.56	9.0	0.96	11
V	2.9	5.4	3.1	н/з	5.3	н/з	3.4	н/з	2.3	3.5
Cr	0.96	6.1	1.5	9.4	1.4	7.2	1.4	12	1.4	12
Mn	0.97	3.7	1.3	1.8	0.91	5.0	0.46	11	0.79	13
Fe	1.1	4.7	1.5	2.0	0.90	3.8	0.45	3.7	0.78	6.2
Ni	1.7	5.3	2.0	2.7	0.97	3.6	0.87	2.7	0.60	5.4
Cu	0.84	13	1.2	6.9	1.6	6.5	1.4	9.2	2.3	12
Zn	1.1	5.7	1.3	2.2	1.0	4.5	0.76	2.2	0.92	4.0
Rb	1.2	5.9	1.0	1.9	1.3	6.7	0.78	7.1	1.4	3.0
Sr	1.5	6.4	1.6	3.8	1.2	8.1	0.39	8.6	0.91	4.1
Ba	9.2	н/з	7.6	н/з	12	н/з	13	18	9.8	16

Примечание: н/з – погрешность незначима.

лей из одной суспензии (точность взятия аликвоты, однородность смеси).

Результаты дисперсионного анализа, представленные в табл. 1, показывают, что для всех элементов (кроме V и Ba) величина V_B не превышает 3 % при использовании любой навески для подготовки проб. Для V и Ba более низкая воспроизводимость измерения связана с наложением близлежащих линий других элементов и неопределенностью процедуры деконволюции спектра. Основной вклад в величину V_{Σ} вносит погрешность приготовления излучателей $V_{пп}$, величина которой зависит от навески образца и определяемого элемента. Значение $V_{пп}$ значительно увеличивается для элементов Al, K, Ca и Ti при использовании навески образца ≥ 30 мг. С возрастанием атомного номера элемента этот эффект проявляется слабее. Например, максимальное значение $V_{пп}$ составляет для Al – 44 %, K – 28 %, Ca – 25 %, Ti – 11 %. Это свидетельствует о том, что при нанесении более концентрированной суспензии интенсивность некогерентно рассеянного образцом первичного излучения не обеспечивает достаточный учет вариации массы и толщины высушенной пробы на подложке для элементов, линии которых находятся в низкоэнергетической области спектра. Этот факт качественно согласуется с оценками, сделанными на основе выражения (1), так как с увеличением массы и уменьшением энергии излучения аналита величина $\mu_{m, \rho} d$ возрастает и отношение I_i/I_{inc} начинает в большей степени зависеть от массы образца.

Минимальные значения $V_{пп}$, которые во всей области спектра не превышают 10 %, получены, когда масса анализируемой пробы составляет

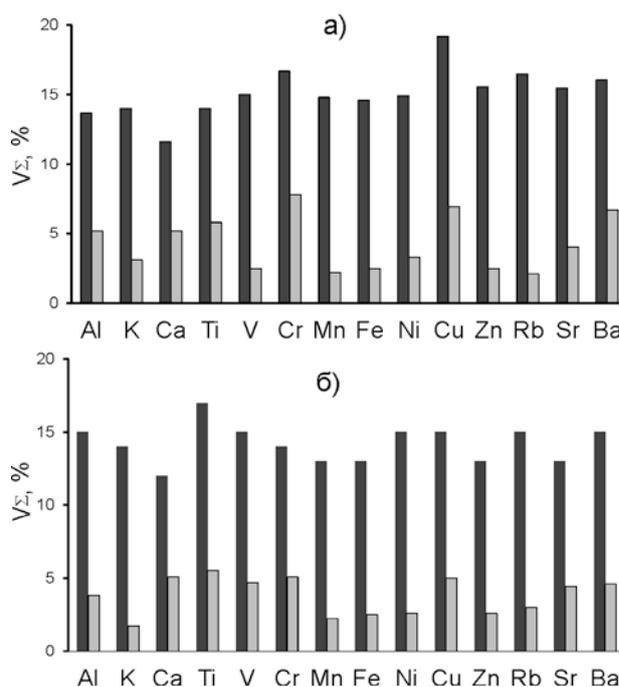


Рис. 3. Значения суммарной погрешности V_{Σ} (%) результатов измерения излучателей, приготовленных на основе растворов метилцеллюлозы (а) и Тритон X-100 (б). Для расчетов V_{Σ} использованы: ■ – интенсивность аналитической линии (I_i), ■ – отношение I_i/I_{inc} (а) или I_i/I_{Ga} (б)

Fig. 3. Values of the total error V_{Σ} (%) of the measurements of samples prepared using the solutions of methylcellulose (a) and Triton X-100 (b). The calculation V_{Σ} was performed using: ■ – the intensity of analytical line (I_i), ■ – the ratios of I_i/I_{inc} (a) or I_i/I_{Ga} (b)

20 мг. Опираясь на данные, представленные в табл. 1, навеска 20 мг выбрана как оптимальная.

Схема однофакторного дисперсионного анализа была применена для ранее используемого способа подготовки проб к РФА ПВО: приготовление суспензии на основе 20 мг образца (СГХ-3) и 2 мл 1 % мас. раствора Тритон X-100 с добавлением внутреннего стандарта [19]. Величины суммарной погрешности V_{Σ} (%) были сопоставлены для обоих способов подготовки проб. На рис. 3 (а) для суспензии на основе метилцеллюлозы показаны значения V_{Σ} , рассчитанные с использованием чистой интенсивности аналитической линии I_i и параметра I_i/I_{inc} . На рис. 3 (б) для суспензии на основе Три-

тон X-100 приведены значения V_{Σ} (%), полученные при расчете с использованием I_i и параметра I_i/I_{Ga} .

Видно, что при использовании в качестве аналитического параметра I_i погрешности V_{Σ} превышают 10 % для обоих способов пробоподготовки. При использовании отношений I_i/I_{inc} (рис. 3 (а)) и I_i/I_{Ga} (рис. 3 (б)) значение V_{Σ} снижается в 2-7 раз в зависимости от элемента. Таким образом, интенсивность некогерентно рассеянного образца первичного излучения, также как и интенсивность внутреннего стандарта Ga, учитывает погрешности, связанные с вариациями массы высушенной суспензии на подложке.

Для оценки погрешности подготовки реальных проб, обусловленной неоднородностью материала

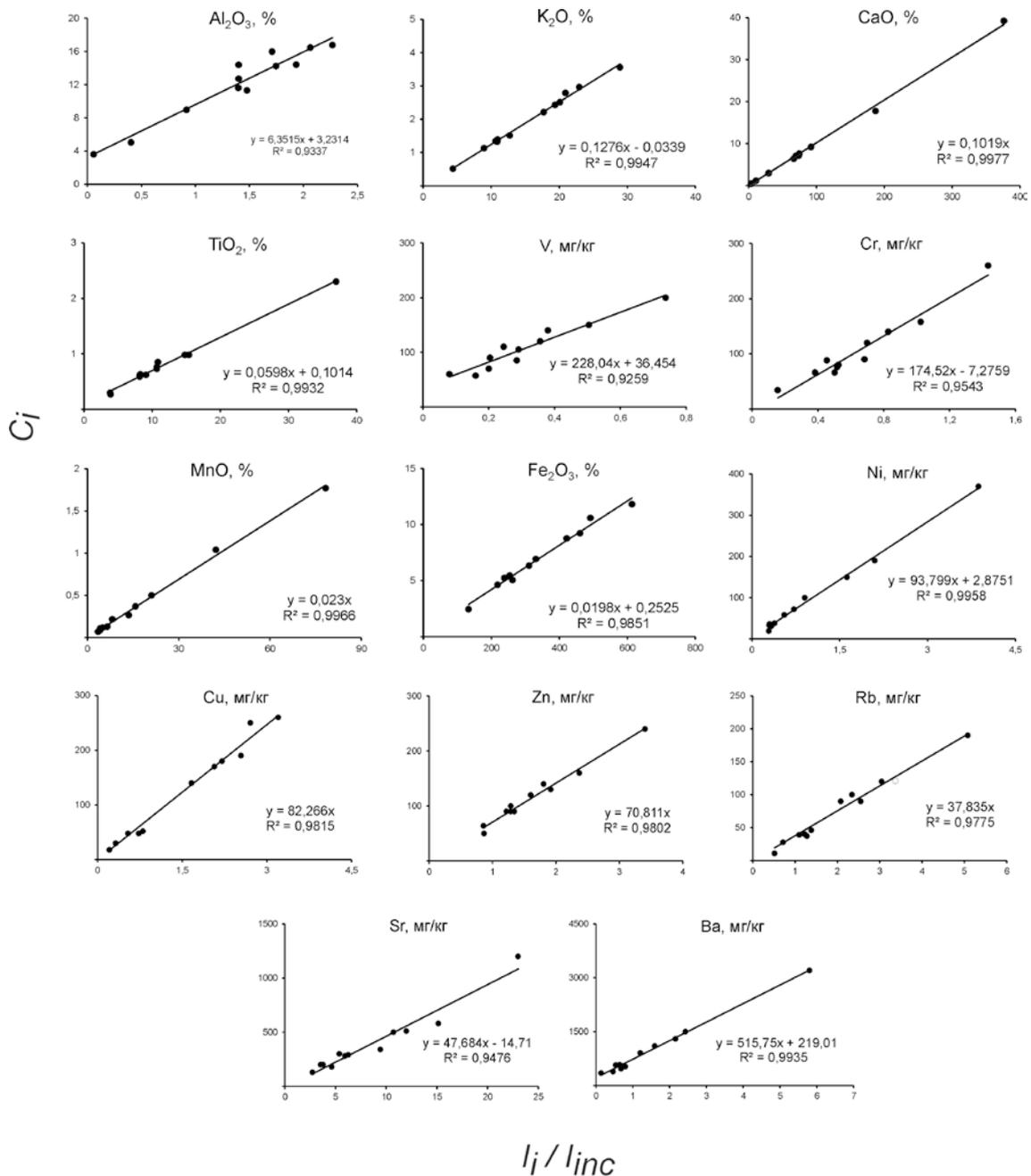


Рис. 4. Градуировочные графики $C_i = f(I_i/I_{inc})$ для определения содержаний элементов способом стандарта-фона
 Fig. 4. Calibration curves $C_i = f(I_i/I_{inc})$ for determining the concentration of elements by the scattered radiation method

ла, из измельченного образца донных отложений озера Хара-Нур, было приготовлено 20 суспензий на основе раствора метилцеллюлозы. Из каждой суспензии готовили по два параллельных излучателя, каждый из которых измеряли два раза. Обработка результатов измерения (I_i/I_{inc}) по схеме двухфакторного дисперсионного анализа показала, что нанесение аликвоты образца на подложку вносит основной вклад в суммарную погрешность анализа. Суммарная погрешность V_{Σ} (%) не превышает 13 % для всех определяемых элементов и составляет: Al – 8.3, K – 5, Ca – 6.5, Ti – 7.1, V – 9.6, Cr – 7.2, Mn – 6.5, Fe – 7.0, Ni – 6.6, Cu – 6.6, Zn – 6.5, Rb – 8.9, Sr – 8.5, Ba – 13.

Способ стандарта-фона

Для построения градуировочных зависимостей $C_i = f(I_i/I_{inc})$ использовали СО осадочных горных пород. Для каждого СО готовили по два излучателя. Для построения градуировочных графиков, представленных на рис. 4, использовали среднее значение между двумя параллельными определениями параметра I_i/I_{inc} .

Как видно из рис. 4, для элементов K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb и Ba зависимость $C_i = f(I_i/I_{inc})$ может быть аппроксимирована уравнением прямой с коэффициентом корреляции $R^2 \geq 0.98$. Для элементов Al, V, Cr, Sr коэффициент корреляции чуть хуже: $R^2 = 0.93-0.95$. Дополнительно для каждого элемента рассчитали коэффициент вариации, характеризующий остаточную дисперсию градуировочной функции:

$$V_0 = \sqrt{\frac{1}{m-k} \sum \left(\frac{C_{am} - C_n}{C_{am}} \right)^2}, \quad (2)$$

где m – число образцов ($m = 12$); k – число коэффициентов; $C_{ат}$ и C_n – аттестованное и найденное содержание аналита.

Значение V_0 (%) составило: Al – 9.6, K – 3.2, Ca – 5.9, Ti – 9.0, V – 14, Cr – 23, Mn – 12, Fe – 7, Ni – 7.8, Cu – 14, Zn – 10, Rb – 12, Sr – 15.

Контроль правильности результатов РФА ПВО с использованием СО

Для контроля правильности результатов РФА ПВО использовали СО БИЛ-1 и СГХ-1, для которых, как и для ГО, были приготовлены по два излучателя. В табл. 2 приведены аттестованные значения ($C_{ат}$), содержания элементов (C_{BC}), определенные ранее используемым способом внутреннего стандарта из суспензии на основе Тритон X-100, и содержания элементов ($C_{CФ}$), определенные способом стандарта-фона из суспензии на основе метилцеллюлозы. Содержания породообразующих элементов Al, K, Ca, Ti, Mn и Fe представлены в виде оксидов. Доверительные интервалы результатов РФА ПВО рассчитаны с использованием коэффициента вариации, оцененного по результатам измерения двух излучателей, приготовленных из материала градуировочных и контрольных образцов ($m = 14$). Дополнительно приведены значения $D = (C_{ат} - C_n)/C_{ат}$, характеризующие различие между аттестованными и найденными значениями для способа внутреннего стандарта (D_{BC}) и способа стандарта-фона ($D_{CФ}$).

Как следует из табл. 2, способ внутреннего стандарта занижает результаты определения основных породообразующих элементов, особенно Al, K и Ca, аналитические линии которых находятся в низкоэнергетической области спектра. Вслед-

Таблица 2

Сравнение аттестованных содержаний ($C_{ат}$) с результатами определения оксидов (%) и элементов (мг/кг) в стандартных образцах, полученными способом внутреннего стандарта (C_{BC}) и способом стандарта-фона ($C_{CФ}$)

Table 2

Comparison of the certified values ($C_{ат}$) and the results of the determining oxides (%) and elements (mg/kg) in reference materials obtained by the internal standard (C_{BC}) method and the scattered radiation method ($C_{CФ}$)

Аналит	БИЛ-1					СГХ-1				
	$C_{ат}$	C_{BC}	$C_{CФ}$	D_{BC} , %	$D_{CФ}$, %	$C_{ат}$	C_{BC}	$C_{CФ}$	D_{BC} , %	$D_{CФ}$, %
Al ₂ O ₃	13.57 ± 0.13	7.8 ± 0.8	13.5 ± 1.4	43	0.5	9.48 ± 0.14	6.9 ± 0.7	11.9 ± 1.2	27	-20
K ₂ O	2.21 ± 0.08	1.7 ± 0.11	2.0 ± 0.15	23	10	2.26 ± 0.07	2.1 ± 0.13	2.4 ± 0.18	7	-6
CaO	1.85 ± 0.09	1.4 ± 0.12	1.7 ± 0.16	24	8	7.76 ± 0.10	7.0 ± 0.6	8.1 ± 0.8	11	-5
TiO ₂	0.69 ± 0.03	0.6 ± 0.1	0.70 ± 0.1	13	-1	0.50 ± 0.02	0.46 ± 0.07	0.54 ± 0.08	8	-8
MnO	0.40 ± 0.02	0.3 ± 0.03	0.40 ± 0.04	25	0	0.30 ± 0.01	0.29 ± 0.03	0.28 ± 0.03	3	7
Fe ₂ O ₃	7.02 ± 0.15	6.3 ± 0.5	6.73 ± 0.5	10	4	5.92 ± 0.04	5.7 ± 0.4	5.96 ± 0.4	4	-1
V	110 ± 10	78 ± 10	96 ± 14	29	13	110 ± 10	57 ± 7	84 ± 12	-48	-24
Cr	66 ± 4	110 ± 10	70 ± 10	-67	-6	68 ± 6	103 ± 9	95 ± 14	-51	-40
Ni	54 ± 6	50 ± 4	50 ± 5	7	0	40 ± 4	42 ± 4	40 ± 4	-5	0
Cu	52 ± 7	59 ± 6	47 ± 8	-13	10	37 ± 4	43 ± 4	37 ± 6	-16	0
Zn	96 ± 10	108 ± 10	96 ± 12	-13	0	50 ± 10	58 ± 5	53 ± 7	-16	-6
Rb	93 ± 5	106 ± 10	86 ± 9	-14	8	61 ± 3	78 ± 7	69 ± 7	-28	-13
Sr	266 ± 30	239 ± 30	273 ± 44	10	-3	250 ± 40	219 ± 27	252 ± 40	12	-0.8
Ba	710 ± 30	707 ± 120	698 ± 130	0.4	2	620 ± 30	532 ± 90	561 ± 110	14	10

ствии значительного различия энергий излучения K_{α} -линий этих элементов и Ga, способ внутреннего стандарта не полностью учитывает влияние эффектов поглощения в условиях несоответствия поверхностной плотности излучателя критерию «тонкого» слоя в этой области спектра. При сравнении значений $D_{\text{вс}}$ и $D_{\text{сф}}$ видно, что использование способа стандарта-фона в большинстве случаев позволило улучшить согласие между аттестованными и найденными средними содержаниями.

Для V и Sr способ внутреннего стандарта дает неудовлетворительные результаты: содержания V занижены, а содержания Sr завышены по сравнению с аттестованными значениями. Расхождения между аттестованными значениями и результатами V и Sr, полученными способом стандарта-фона с учетом доверительных интервалов меньше, чем при использовании внутреннего стандарта. Для образца БИЛ-1 доверительные интервалы $C_{\text{сф}}$ и $C_{\text{ат}}$ перекрываются, но для образца СГХ-1 имеет место систематическое расхождение между значениями $C_{\text{сф}}$ и $C_{\text{ат}}$, что вероятно, обусловлено влиянием минерального (фазового) состава на результаты РФА ПВО, так как V и Sr часто входят в состав акцессорных минералов в геологических объектах.

Таким образом, из табл. 2 следует, что способ стандарта-фона не уступает способу внутреннего стандарта, и в большинстве рассмотренных случаев обеспечивает лучшую правильность результатов РФА ПВО.

Сравнение с РФА с волновой дисперсией

40 проб донных отложений озера Хара-Нур [19, 20] были проанализированы методикой РФА ПВО, основанной на приготовлении излучателей на основе метилцеллюлозы и использовании способа стандарта-фона. Размер частиц в исследуемых порошках, определенный с помощью «ANALYSETTE 22» Compact (Fritsch GmbH), составлял в среднем 20 мкм, что соответствует рекомендациям к размеру частиц (менее 60-50 мкм) для проведения РФА ПВО [5, 21]. Из каждой пробы готовили по два излучателя. Содержания оксидов (% мас.) в пробах изменялись в диапазонах Al_2O_3 – 11.6-14.4; K_2O – 1.4-2.1; CaO – 2.6-4.3; TiO_2 – 0.87-1.25; MnO – 0.27-0.65; Fe_2O_3 – 7.4-11.3; содержания микроэлементов (мг/кг): V – 90-150; Sr и Ni – 24-40; Cu – 19-45; Zn – 140-190; Rb – 65-90; Sr – 220-400; Ba – 880-1000.

Результаты, полученные с помощью предлагаемой методики РФА ПВО, сопоставлены с результатами, полученными с помощью методики традиционного РФА с волновой дисперсией (РФА ВД), которая используется в ИГХ СО РАН и ИЗК СО РАН для изучения распределения элементов по глубине керна донных отложений. Коэффициент вариации, характеризующий расхождение между результатами РФА ВД и РФА ПВО, составил (%): Al – 8.5, K – 12, Ca – 16, Ti – 18, V – 14, Sr – 25, Mn – 20, Fe – 9.5, Ni – 11, Cu – 15, Zn – 18, Rb – 14,

Sr – 13, Ba – 35. Наибольшие расхождения наблюдаются для результатов определения Ba, которые можно рассматривать как приближенно количественные.

В качестве примера на рис. 5 приведены зависимости изменения содержаний Ca, Mn и Sr по глубине керна озера Хара-Нур, полученные с помощью РФА ВД и РФА ПВО. Видно, что несмотря на наличие расхождений между результатами, изменения содержаний элементов по глубине керна, полученные двумя методами, имеют общую тенденцию и согласуются между собой.

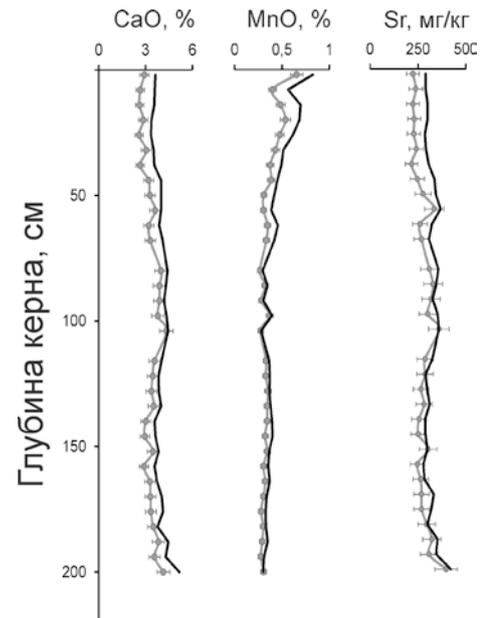


Рис. 5. Распределения содержаний CaO, MnO и Sr по глубине керна озера Хара-Нур, полученные методами РФА ВД (—) и РФА ПВО (—)

Fig. 5. Distributions of CaO, MnO and Sr contents along the core depth of the lake Hara-Nur according to the results of the wavelength dispersive X-ray fluorescence (—) and total reflection X-ray fluorescence analysis (—)

Выводы

Показано, что использование водного раствора 0.5 % мас. метилцеллюлозы в качестве дисперсионной среды при приготовлении суспензии из образцов донных отложений к РФА ПВО позволяет приготовить излучатель в виде высушенной однородной пленки на подложке-отражателе. Интенсивность некогерентно рассеянного образцом первичного излучения может быть использована для учета погрешностей, связанных с вариациями массы высушенной суспензии на подложке-отражателе.

На примере стандартных образцов БИЛ-1 и СГХ-1 продемонстрировано, что способ стандарта-фона для расчета содержаний элементов обеспечивает лучшую правильность результатов опре-

деления большинства элементов по сравнению со способом внутреннего стандарта.

Главным достоинством методики РФА ПВО при анализе донных отложений является возможность многоэлементного анализа малой навески (20 мг), что позволяет проводить изучение керна с более высоким пространственным и соответственно временным разрешением.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Рентгенофлуоресцентный анализ и методические разработки проведены за счет финансовой поддержки Российского научного фонда (проект № 17-77-10118). Проведение экспедиционных исследований для отбора керна донных отложений озера Хара-Нур выполнены за счет финансовой поддержки РФФИ № 16-17-10079, РФФИ № 16-05-00586, интеграционного проекта № 0341-2016-001.

Acknowledgement

Current research was performed using the equipment of SB RAS "Geodynamics and Geochronology" joint use center. The X-ray fluorescence analysis and the development of analytical procedures were supported by the Russian Science Foundation (project № 17-77-10118). The expeditionary research to collect the core of the bottom sediments of Lake Hara-Nur were carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project № 16-17-10079), Russian Foundation for the Fundamental Research (project № 16-05-00586), and integration project (№ 0341-2016-001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 42-64.
2. Development of total reflection X-ray fluorescence spectrometry quantitative methodologies for elemental characterization of building materials and their degradation products / C. García-Florentino [et al.] // Spectrochim. Acta B. 2018. V. 143. P. 18-25.
3. Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry / R. Dalipi [et al.] // Food Chem. 2017. V. 218. P. 348-355.
4. Cherkashina T.Yu., Panteeva S.V., Pashkova G.V. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects // Spectrochim. Acta B. 2014. V. 99. P. 59-66.
5. Bromine and bromide content in soils: analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry / I. Gallardo [et al.] // Chemosphere. 2016. V. 156. P. 294-301.
6. Resende L.V., Nascentes C.C. A simple method for the multi-elemental analysis of organic fertilizer by slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence // Talanta. 2016. V. 147. P. 485-492.
7. Álvarez-Vázquez M.A., Bendicho C., Prego R. Ultrasonic slurry sampling combined with total reflection X-ray spec-

trometry for multi-elemental analysis of coastal sediments in a ria system // Microchem. J. 2014. V. 112 P. 172-180.

8. TXRF analysis of soils and sediments to assess environmental contamination / F. Bilo [et al.] // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 13208-13214.
9. Towett E.K., Shepherd K.D., Cadisch G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) // Sci. Total Environ. 2013. V. 463-464 P. 374-388.
10. Marguí E. Total reflection X-ray fluorescence as a fast multielemental technique for human placenta sample analysis / E. Marguí [et al.] // Spectrochim. Acta B. 2017. V. 130. P. 53-59.
11. Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence / R. Fernández-Ruiz [et al.] // Spectrochim. Acta B. 2018. V. 140. P. 76-83.
12. Алов Н.В., Шаранов П.Ю. Новые способы пробоподготовки угольных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // Вестник Московского Университета. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56, № 2. С. 59-64.
13. Шаранов П.Ю., Алов Н.В., Золотов Ю.А. Неводные суспензии в твердотельном рентгенофлуоресцентном анализе с полным внешним отражением // Доклады Академии наук. 2016. Т. 467, № 3. С. 308-310.
14. Yap C.T., Ayala R.E., Wobruschek P. Quantitative trace element determination in thin samples by total reflection X-ray fluorescence using the scattered radiation method // X-ray spectrom. 1988. V. 17. P. 171-174.
15. Determination of V, Fe, Ni and S in petroleum crude oil by total-reflection X-ray fluorescence / N. Ojeda [et al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 1993. V. 48. P. 247-253.
16. Marcó L.M., Hernández-Caraballo E.A. Direct analysis of biological samples by total reflection X-ray fluorescence. Spectrochim. Acta/ Part B. 2004. V. 59. P. 1077-1090.
17. Lué-Merú M.P., Greaves E. D., Alvarado J. Analysis of human blood serum and human brain samples by total reflection X-ray fluorescence spectrometry applying Compton peak standardization. // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. V. 54 P. 1469-1480.
18. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. 220 с.
19. Рентгенофлуоресцентное определение брома в донных отложениях озер для палеоклиматических исследований / Г.В. Пашкова [и др.] // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 340-346.
20. Первые данные об изменении природной среды и климата Жомболокского вулканического района (Восточный Саян) в среднем-позднем голоцене / Е.В. Безрукова [и др.] // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468, № 3. С. 323-327.
21. Insights on limits of detection, precision and accuracy in TXRF analysis of trace and major elements in environmental solid suspensions / F.R. Espinoza-Quifónesa [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. 2018. V. 137. P. 80-90.
22. Пат. РФ 2239170, МПК7 G01N1/28. Способ изготовления стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Кузнецова О.В., Козлов В.А. Заявл. 30.08.02; опубл. 27.10.04. Бюл. № 17. 4 с.
23. Пат. РФ 2324915, МПК G01N1/28. Способ изготовления синтетических стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Коржова Е.Н., Сма-

гунова А.Н., Карпукова О.М., Козлов В.А. Заявл. 20.03.06; опубл. 20.05.08. Бюл. № 14. 4 с.

24. Степанова Т.В., Смагунова А.Н., Коржова Е.Н. Выбор порошка-носителя аналитов для приготовления градуировочных образцов при рентгенофлуоресцентном анализе сварочных аэрозолей // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 2. С. 139-145.

25. Measurement uncertainty in total reflection X-ray fluorescence / G.H. Floor [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2015. V. 111 P. 30-37.

26. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 122-140.

27. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебн. пособие. Ростов-на-Дону: Изд-во Феникс, 2012. 346 с.

REFERENCES

1. Revenko A.G. [Features of techniques of the analysis of geological samples using total reflection X-ray fluorescence spectrometers (TXRF)]. *Analitika i Kontrol' [Analytics and Control]*, 2010, v. 14, no. 2, pp. 42-64 (in Russian).

2. García-Florentino C., Maguregui M., Marguí E., Torrent L., Queralt I., Manuel Madariaga J. Development of Total Reflection X-ray fluorescence spectrometry quantitative methodologies for elemental characterization of building materials and their degradation products. *Spectrochim. Acta B*, 2018, vol. 143, pp. 18-25. doi: 10.1016/j.sab.2018.02.008

3. Dalipi R., Marguí E., Borgese L., Depero L.E. Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry. *Food Chem.*, 2017, vol. 218, pp. 348-355. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.09.022

4. Cherkashina T.Yu., Panteeva S.V., Pashkova G.V. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielemental analysis of geological and environmental objects. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2014, vol. 99, pp. 59-66. doi: 10.1016/j.sab.2014.05.013

5. Gallardo H., Queralt I., Tapias J., Candela L., Marguí E. Bromine and bromide content in soils: Analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Chemosphere*, 2016, vol. 156, pp. 294-301. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.136

6. Resende L.V., Nascentes C.C. A simple method for the multi-elemental analysis of organic fertilizer by slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence. *Talanta*, 2016, vol.147, pp. 485-492. doi: 10.1016/j.talanta.2015.10.007

7. Álvarez-Vázquez M.A., Bendicho C., Prego R. Ultrasonic slurry sampling combined with total reflection X-ray spectrometry for multi-elemental analysis of coastal sediments in a ria system. *Microchem. J.*, 2014, vol. 112, pp. 172-180. doi: 10.1016/j.microc.2013.09.026

8. Bilo F., Borgese L., Cazzago D., Zacco A., Bontempi E., Guarneri R., Bernardello M., Attuati S., Lazo P., Depero L. E. TXRF analysis of soils and sediments to assess environmental contamination. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, vol. 21, pp. 13208-13214. doi: 10.1007/s11356-013-2203-y

9. Towett E.K., Shepherd K.D., Cadisch G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Sci. Total Environ.*, 2013, vol. 463-464, pp. 374-388. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.068

10. Marguí E., Ricketts P., Fletcher H., Karydas A. G., Migliori A., Leani J. J., Hidalgo M., Queralt I., Voutchkov M. Total reflection X-ray fluorescence as a fast multielemental technique

for human placenta sample analysis]. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2017, vol. 130 pp. 53-59. doi: 10.1016/j.sab.2017.02.008

11. Fernández-Ruiz R., Josue E., Friedrich K., Redrejo M. J. Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2018, vol. 140, pp. 76-83. doi: 10.1016/j.sab.2017.12.007

12. Alov N.V., Sharanov P.Yu. [New techniques for coal sample preparation for total reflection X-ray fluorescence assay] *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser. 2. Khimiya [Moscow University Chemistry Bulletin]*, 2015, vol. 56, no. 2, pp. 59-64. (in Russian). doi: 10.3103/S0027131415020029

13. Sharanov P.Iu., Alov N.V., Zolotov Iu.A. [Nonaqueous suspensions in total reflection X-ray fluorescence analysis of solids]. *Doklady Akademii nauk [Reports Chemistry]* 2016, vol. 467, no. 3, pp. 308-310 (in Russian). doi: 10.1134/S0012500816030101

14. Yap C.T., Ayala R.E., Wobrauschek P. Quantitative trace element determination in thin samples by total reflection X-Ray fluorescence using the scattered radiation method. *X-ray spectrom.*, 1988, vol. 17, pp. 171-174. doi: 10.1002/xrs.1300170503

15. Ojeda N., Greaves E. D., Alvarado J., Sajo-Bohus L. Determination of V, Fe, Ni and S in petroleum crude oil by total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1993, vol. 48, no. 2, pp. 247-253. doi: 10.1016/0584-8547(93)80030-X

16. Marcó L.M., Hernández-Caraballo E.A. Direct analysis of biological samples by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta B*, 2004, vol. 59, pp. 1077-1090. doi: 10.1016/j.sab.2004.05.017

17. Lué-Merú M.P., Greaves E. D., Alvarado J. Analysis of human blood serum and human brain samples by total reflection X-ray fluorescence spectrometry applying Compton peak standardization. *Spectrochim. Acta B*, 1999, vol. 54, pp. 1469-1480. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00085-3

18. Arnautov N.V. *Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnikh mineral'nykh veshchestv* [Certified Reference Materials of chemical composition of natural mineral substances]. Novosibirsk, Institute of Geology and Geophysics, SB AN USSR Publ., 1990. 220 p. (in Russian).

19. Pashkova G.V., Ivanov E.V., Aisueva T.S., Shchetnikov A.A., Markova Yu.N., Finkelshtein A.L. [X-ray fluorescence determination of bromine in lake sediments for paleoclimatic studies]. *Analitika i Kontrol' [Analytics and Control]*, 2015, vol. 19, no. 4, pp. 340-346 (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2015.19.4.008

20. Bezrukova E.V., Shchetnikov A.A., Kuzmin M.I., Sharova O.G., Kulagina N.V., Letunova P.P., Ivanov E.V., Kraynov M.A., Kerber E.V., Filinov I.A., Levina O.V. [First Data on the environment and climate change within the Zhom-Bolok volcanic field (Eastern Sayan Mountains) in the Middle-Late Holocene]. *Doklady Akademii nauk [Reports Earth Sciences]*, 2016, vol. 468, no. 3, pp. 323-327. doi: 10.1134/S1028334X16050196

21. Espinoza-Quiñones F.R., Módenes A.N., Santos J., Obregón P.L., Paula A.R. Insights on limits of detection, precision and accuracy in TXRF analysis of trace and major elements in environmental solid suspensions. *Applied Radiation and Isotopes*, 2018, vol. 137, pp. 80-90.

22. Korzhova E.N., Smagunova A.N., Kuznetsova O.V., Kozlov V.A. [A procedure for preparing standard reference samples of atmospheric aerosols deposited on the filter]. Patent RF, no. 2239170, 2004 (in Russian).

23. Korzhova E. N., Smagunova A.N., Karpukova O.M., Kozlov V.A. [A procedure for preparing synthetic standard refer-

ence samples of atmospheric aerosols deposited on the filter]. Patent RF, no. 2324915, 2008 (in Russian).

24. Stepanova T.V., Smagunova A.N., Korzhova E.N. [Choice of powder-carrier of analytes for preparing calibration samples when analysing welding fumes by X-RAY fluorescence]. *Analitika i kontrol (Analytics and Control)*, 2015, vol. 19, no. 2, pp. 139-145 (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2015.19.2.011
25. Floor G. H., Queralt I., Hidalgo M., Marguí E. Measurement uncertainty in Total Reflection X-ray Fluorescence. *Spectrochim.*

Acta. Part B, 2015, vol. 111, pp. 30-37. doi: 10.1016/j.sab.2015.06.015

26. Pashkova G.V., Revenko A.G. [Choice of conditions for the natural water analysis using a total reflection X-ray fluorescence spectrometer]. *Analitika i kontrol (Analytics and Control)*, 2013, vol. 17, no. 1, pp. 10–20 (in Russian).
27. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii* [Methods of mathematical statistics in analytical chemistry]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2012. 346 p. (in Russian).