

Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии

И.Е. Васильева*, Е.В. Шабанова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033, Иркутск, Фаворского, 1А

*Адрес для переписки: Васильева Ирина Евгеньевна, E-mail: vasira@jgc.irk.ru

Поступила в редакцию 2 августа 2019 г., после доработки – 6 сентября 2019 г.

Растения связывают воедино атмосферу, биосферу и гидросферу, участвуют в миграции химических элементов и указывают на антропогенное загрязнение окружающей среды. Поэтому определение в растениях содержания широкого круга эссенциальных и токсичных элементов имеет важное значение. Разработана экспрессная методика определения 23 микроэлементов в порошках растительных материалов (без озоления и кислотного разложения) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом (АЭС-ДР). Применение специальных приемов получения и обработки спектральной информации обеспечило повышение точности результатов анализа в диапазонах $n \cdot (10^{-6}-10^{-4})$ до 10 % мас. Правильность результатов подтверждена контролем по зашифрованным стандартным образцам состава растений и сравнением с данными, полученными по аттестованным методикам атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Методика АЭС-ДР применима для определения элементов в растениях с экологически чистых и загрязненных территорий, различных по ландшафту; обеспечивает получение новых аналитических данных, которые подтверждены прослеживаемостью к известным международным стандартным образцам состава растений.

Ключевые слова: растения, микроэлементы, атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым разрядом, прослеживаемость результатов

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 3, pp. 298-313

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.011

Determination of trace elements in plants using the direct current arc atomic-emission spectrometry

***I.E. Vasil'eva and E.V. Shabanova**

Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, 664033, Irkutsk, Favorsky Str., 1A

*Corresponding author: Irina E. Vasil'eva, E-mail: vasira@jgc.irk.ru

Submitted 02 August 2019, received in revised form 06 September 2019

Plants connect together the atmosphere, the biosphere and the hydrosphere, participate in the migration of chemical elements and indicate an anthropogenic environmental pollution. For this reason, it is important to determine the content of a wide range of essential and toxic elements in plants. Atomic emission spectrometry with different sources of excitation of atoms is one of the most frequently used instrumental methods for determining the elemental composition of plants. Express determination of 23 essential and toxic elements in plant powders (without ashing and acid decomposition) using the atomic emission spectrometry with arc discharge (DC-arc AES) was developed. The special ways of obtaining spectra and of spectral information processing provided an increased accuracy of the analytical results in the concentration ranges from $n \cdot (10^{-6}-10^{-4})$ to 10 wt. %. The trueness of the results of the developed technique was verified by the means of the encrypted certified reference materials of the plants and matching them with the results obtained by the certified techniques of atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasma. The application of the DC-arc AES technique to determine trace elements in plants from the ecologically clean

and polluted areas with different landscapes, provided new analytical data for the interdisciplinary research. These data are traceable to the well-known international certified reference materials of plants.

Keywords: plants, trace elements, direct current arc atomic emission spectrometry, traceability.

ВВЕДЕНИЕ

Растения являются важным звеном биогeoхимического круговорота веществ в природе и содержат практически все химические элементы Периодической системы Д.И. Менделеева [1-4]. Благодаря автотрофности, растительный организм способен синтезировать органическое вещество из углекислого газа и воды, используя энергию Солнца. Кроме этого, в отличие от животных, растения способны извлекать и усваивать (метаболизировать) минеральные элементы из аэрозолей воздуха, почвенной и водной среды [1, 2, 5, 6]. Произрастая в зонах техногенного и антропогенного загрязнения и подвергаясь воздействию вредных составляющих окружающей среды, растения являются своего рода индикаторами, которые указывают на степень загрязненности ареала их произрастания [7, 8]. Геоэкологический мониторинг является частью исследований в области охраны окружающей среды и здравоохранения, в частности для оценки риска заболеваемости населения, длительное время проживающего в регионе с высокими антропогенными нагрузками промышленного или сельскохозяйственного происхождения [1, 2, 4, 5, 7, 8]. Актуальность определения элементов в растениях также связана с необходимостью регулирования их количества в рационах домашних животных и птицы [9-11], оценкой обеспеченности микроэлементами земель сельскохозяйственного назначения, контролем правильности использования удобрений [12] и качества среды обитания человека, включая продукты питания. При проведении экологического контроля определяют элементный анализ объектов растительного происхождения с привлечением разных аналитических методов. Состояние окружающей среды и качество продуктов оценивают по результатам сопоставления данных анализа с нормируемыми величинами: предельно и ориентировочно допустимыми концентрациями определяемых элементов (ПДК и ОДК) или их фоновыми значениями [1, 2, 4, 7, 8].

Каждый эссенциальный (биофильный) элемент при наличии его биологически доступной формы в достаточной концентрации выполняет или активизирует в организме растения специфические для его роста и развития функции (табл. 1). Однако жизненная необходимость или токсичность большинства перечисленных микроэлементов требует подтверждения или известна только для некоторых групп или видов растений [1-3, 6, 10, 12, 13]. Биологическая избирательность в отношении микроэлементов позволяет растениям контролировать в определенных пределах свой химический состав, но возможности подобного контроля все же ограничены [6, 13]. На содержание элементов влияют природные условия местности, тип почвы, рельеф территории, время

года, антропогенная деятельность и другие факторы [1-13]. Метаболические нарушения в растениях могут быть вызваны не только повышенным содержанием токсичных микроэлементов, но также недостатком или избытком биофильных элементов [1, 3-5, 9].

Проведение экологического контроля предполагает определение биофильных и токсичных элементов в широких диапазонах концентраций для большого числа разнообразных по составу проб растительного происхождения. Для этого желательно использовать простые и экспрессные методики анализа с пределами обнаружения элементов в 2-10 раз менее ПДК [4, 7, 8] и учитывать особенности растительных объектов при отборе пробы, пробоподготовке и выборе метода анализа.

Для определения элементного состава растений в зависимости от поставленной задачи используют практически все методы химического анализа [1, 14-18]. На анализ образцы растений могут поступать в естественном (живом) виде, после высушивания на воздухе или лиофилизации (вымораживания) [1, 4, 14, 15 и др.]. Для получения представительной пробы высушенные растения измельчают до порошка с размером частиц 0.1 мм или меньше. Аналитические методы, такие как титриметрия, спектрофотометрия, электрохимические методы, атомно-абсорбционная спектрометрия (**ААС**), атомно-эмиссионная спектрометрия в пламени или с индуктивно связанной плазмой (**ПАЭС** и **АЭС-ИСП**) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**), перед измерением требуют переведения проб растений в раствор [14]. Обычно используют разложение смесями кислот в закрытых системах (автоклавах) для снижения потерь легколетучих элементоорганических соединений и уменьшения объема используемых высококислотных кислот, имеющих высокую стоимость [14, 16].

Так как содержания элементов в растениях составляют 10^{-10} – 10^{-3} % мас., в методиках анализа нередко предусматривают предварительное концентрирование микроэлементов [14-17]. Для группового концентрирования аналитов часто используют медленное озоление растений без или в присутствии окислителей при температурах менее 450 °С, чтобы избежать потерь легколетучих соединений [1, 15]. В некоторых методиках выполняют предварительное сухое озоление, а затем золу переводят в раствор [1, 14, 16]. Нередко пробы растений перед и после озоления и при взятии аналитической навески не взвешивают, что не позволяет оценить концентрацию элементов в живых растениях [4, 5, 7]. Вероятность внесения загрязнителей или потерь определяемых элементов при использовании перечисленных способов пробоподготовки достаточно велика [14, 15].

Для измерения содержаний элементов применяют методы многоэлементного анализа без/с

Таблица 1

Формы нахождения и биологические функции некоторых микроэлементов в растениях [1-13]

Table 1

Species and biological functions of some microelements in plants [1-13]

Элемент	Соединения и структуры, в которые входит элемент	Биологические функции элемента
Al*	–	Контролирует коллоидные свойства в клетке, активирует некоторые дегидрогеназы и оксидазы; влияет на фосфорный обмен; повышает устойчивость к засухе, резкому понижению температуры, засоленности почвы; взаимодействует с эссенциальными элементами P, Ca, Mg, K и N
B	Борная кислота, комплексы с полисахаридами, стабильные комплексы с соединениями, имеющими <i>cis</i> -гидроксильную группу, комплексы в стенках клеток	Регулирует процессы формирования и развития репродуктивных органов, созревания семян и плодов; повышает устойчивость к бактериальным и грибковым заболеваниям; участвует в метаболизме фенолов, переносе углеводов, синтезе нуклеиновых и рибонуклеиновых кислот, фотохромов и флавоноидов, утилизации фосфата, образовании полифенолов, формировании структуры клеточных стенок
Ba*	–	Входит в состав клеточных мембран; Ca, Mg и S ингибируют биодоступность Ba
Be*	Фосфаты бериллия, образует соединения биологандами	Механизмы поглощения сходны с Ca и Mg, замещает Mg и P в тканях растений за счет хорошей растворимости фосфатов бериллия; токсичен, но всегда присутствует в растениях
Ca	Ca ²⁺ , пектиновые вещества, ксилема и флоема, стенки клеток	Регулирование процессов мембранного транспорта различных ионов и водной проницаемости, катализатор образования небелковых форм азота, процесса превращения моносахаров в более сложные органические соединения; влияет на деление и растяжение клеток; нейтрализует содержание некоторых токсичных элементов; способствуют развитию корневой системы и листьев; повышает устойчивость растений к некоторым заболеваниям
Co*	Кофермент кобамид, поведение ионных форм Co подобно Fe, Mn	Симбиотическая фиксация азота (возможно также у неклубеньковых растений), стимулирование окислительно-восстановительных реакций при синтезе хлорофилла и протеинов, метионина, витамина B ₁₂
Cr*	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ -органические соединения	Повышает содержание хлорофилла и продуктивность фотосинтеза в листьях, участвует в биосинтезе нуклеиновых кислот и белков, катализатор окислительно-восстановительных ферментов: небольшие концентрации хрома стимулируют активность каталазы и протеазы; токсичен, но всегда присутствует в растениях
Cu*	Ферменты: разнообразные оксидазы, пластоцианины и ценилоплазмин; комплексы с низкомолекулярными органическими соединениями	Фотосинтез и дыхание, метаболизм протеинов и углеводов, участвует в симбиотической фиксации азота и окислительно-восстановительных реакциях, обеспечивает водную проницаемость, повышает репродуктивность, засухо-морозо- и жароустойчивость
Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , цитраты, гемопротеины и другие Fe-протеины, дегидрогеназы, цитохромы, ферритины, ферредоксины, сидерофоры, хлоропласты, хлорофилл	Фотосинтез, фиксация азота и серы, окислительно-восстановительные реакции, синтез хлорофилла
Ga*	–	Данные о роли галлия в жизни растений ограничены и противоречивы

Элемент	Соединения и структуры, в которые входит элемент	Биологические функции элемента
Li*	Катионная форма	Метаболизм в галофитах, влияет на водно-солевой обмен
Mg	Mg ²⁺ , кофактор ряда ферментов, входит в состав хлорофилла, рибосом	Регулирует процессы мембранного транспорта, фосфатный обмен, имеет каталитические свойства синтеза АТФ
Mn	Mn ²⁺ , Mn ³⁺ ферменты в хлоропластах	Участвует в фотопродуцировании кислорода в хлоропластах и косвенно в восстановлении NO ₃ ⁻ , синтезе витаминов С, В, Е; ускоряет рост растений и созревание семян
Na	Ионные подвижные и биодоступные формы	Поддерживает осмотическое давление и рН среды, вместе с калием формирует электрический потенциал мембран клеток, входит в так называемый натрий-калиевый насос (Na ⁺ /K ⁺), участвует в транспорте через мембраны клеток углеводов, сахаров, неорганических и органических анионов, повышает зимостойкость, участвует в образовании хлорофилла
Ni*	Ni-органические комплексы: Ni-глюкоза, Ni-уреаза (в ростках <i>Canna lily</i>)	Возможно, участвует в ферментативных реакциях с гидрогеназой и в перемещении N и S
P	АТФ, ДНК, РНК, фосфолипиды, фосфоглюконаты	Участвует в фотосинтезе, обмене веществ, делении клеток, передаче наследственных свойств и др., регулирует активность ряда ферментов, ускоряет созревание плодов, повышает устойчивость к стрессу холодом
Pb*	Растворимые Pb-органические комплексы (алкилы)	Токсическое действие на растения, замедляет рост и развитие
Si	Моно- и димеры кремниевой кислоты, биогенный кремнезем; ксилема, флоема, стенки клеток	Синтез специального белка, обеспечивающего активный транспорт растворимых кремниевых соединений для обеспечения механической прочности клеточной стенки и повышения природной устойчивости растений к абиогенным стрессам, грибковым заболеваниям; снижает токсическое действие Fe, Mn, As, Al, ⁹⁰ Sr, фенолов; повышает устойчивость к грибковым заболеваниям
Sr*	Соединения с кальцием и фосфором	Функции, аналогичные Ca, но менее фитодоступен
Ti*	Фосфоросодержащие комплексы	Возможно, участвует в фотосинтезе и фиксации N ₂
V*	Катионные формы VO ²⁺ , V ³⁺ , V ⁵⁺ , анионные формы V ₃ ⁻ , HV ₄ ⁻ порфирины, гемопротейны, V-Vg-пероксидаза	Метаболизм липидов, фотосинтез (в зеленых водорослях) и, возможно, участие в фиксации N ₂ , ингибитор ряда ферментов
Zn	Ангидразы, дегидрогеназы, протеиназы, пептидазы, фосфогидролазы; присутствует в ксилеме, хлоропластах, рибосомах	Активизирует ферментные системы в клетке, влияет на метаболизм углеводов, белков, фосфатов, образование аминокислоты триптофан, участвует в дыхании, регулирует рост растений, повышает устойчивость к бактериальным и грибковым заболеваниям
Zr*	Анионные формы	Данные о роли циркония в жизни растений ограничены и противоречивы; предположительно подавляет продуктивность ризосферных бактерий

Примечание. (*) – элементы, жизненная необходимость или токсичность которых требуют подтверждения, либо известна только для ряда групп или видов растений.

использованием кислотного разложения и озоления, такие как нейтронно-активационный анализ – **НАА** [17], рентгенофлуоресцентный анализ – **РФА** [18], лазером индуцированная эмиссионная спектроскопия – **ЛИЭС** (LIBS) [19], масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией – **МС-ИСП-ЛА** [20], атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым двухструйным плазмотроном (**АЭС-ДДП**) [21, 22] или с дуговым разрядом – **АЭС-ДР** [15, 23]. Однако практический интерес представляют методики анализа растений одновременного определения элементов в широком диапазоне содержаний без использования кислотного разложения и озоления.

Атомно-эмиссионная спектроскопия является одним из наиболее распространенных аналитических методов при проведении экологического мониторинга сопряженных сред «почва–растение», а также при оценке качества растительного сырья, используемого в пищевой и фармацевтической отраслях [1, 4, 5, 11, 14, 15]. Одним из экспрессных вариантов метода является атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым разрядом – экономичный, доступный и многоэлементный метод с достаточно низкими пределами обнаружения (10^{-6} – 10^{-4} % мас.), но его применение требует учета особенностей биологических объектов, связанных с присутствием больших количеств разнообразных органических веществ, влияющих на процессы испарения и поведение атомов при возбуждении в дуговом разряде [4, 15]. Известно, что способ полного испарения вещества из канала графитового электрода обеспечивает минимальное влияние матричных эффектов на интенсивность спектральных линий элементов [24, 25]. Если количество вводимой в плазму пробы не велико и существенно не меняет параметры плазмы, такие как температура и электронная концентрация, то по градуировкам, построенным по измеренным интенсивностям спектральных линий, можно одновременно вести анализ растений, почв, горных пород и донных отложений [26].

Цель исследования заключалась в разработке экспрессной методики определения 23 микроэлементов в объектах растительного происхождения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом (АЭС-ДР) без использования процедур предварительного концентрирования, а также оценка правильности и прослеживаемости получаемых результатов анализа.

ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оборудование и материалы

Спектральный комплекс для атомно-эмиссионного анализа по способу испарения вещества из канала электрода включал дифракционный спектрограф ДФС-458С (КОМЗ, Россия), многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) с 10-ю фотодиодными линейками, электродуговой

генератор «Везувий-2» (ВМК-Оптоэлектроника, Россия) [27]; штатив для вертикальной дуги ПС-164 (ЛОМО, СССР). Перед входной щелью спектрографа установлена трехлинзовая система, обеспечивающая равномерное освещение входной щели. Разложение излучения в монохроматический спектр происходит на вогнутой дифракционной решетке № 3 – 1800 штрих/мм, которая охватывает диапазон 196–370 нм. Обратная линейная дисперсия прибора составляет 0.54 нм/мм. Синхронизация управления работы комплекса выполнялась в программе АТОМ (ВМК-Оптоэлектроника, Россия) [27].

Для анализа использовали графитовые электроды и графитовый порошок марки ОСЧ-8-4. Размеры нижнего электрода (анод): диаметр основания – 6 мм, высота – 35 мм; глубина канала – 4 мм, диаметр внешний – 5.4 мм, диаметр внутренний – 4 мм, толщина стенки – 0.7 мм. Верхний электрод диаметром 6 мм заточен на плоскость. Для снижения содержания в электродах примесей и улучшения пределов обнаружения определяемых элементов (например, Mg, Fe и Cu) проводили предварительно обжиг электродов перед их заполнением исследуемыми образцами [28]. Режим обжига: сила тока – 10 А, экспозиция – 10 секунд.

Взвешивание растительных образцов, графитового порошка и их смесей выполняли на аналитических весах ЛВ-210А (Сартогосм, Россия).

Объекты исследования

Для выбора условий проведения анализа и градуировка методики определения содержания микроэлементов в объектах растительного происхождения использовали государственные стандартные образцы (**ГСО**), разработанные в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН [29], Марийском государственном университете и Центральном научно-исследовательском институте агрохимического обслуживания сельского хозяйства [30], а также серию китайских СО состава порошков растений [31]:

ЭК-1 (ГСО № 8921-2007, СО КООМЕТ 0065-2008-RU) – СО состава элодеи канадской;
 Тр-1 (ГСО № 8922-2007, СО КООМЕТ 0066-2008-RU) – СО состава луговой травосмеси;
 ЛБ-1 (ГСО № 8923-2007, СО КООМЕТ 0067-2008-RU) – СО состава листа березы;
 СБМК-01 (ГСО № 1483-78) – СО состава клубней картофеля;
 СБМП-01 (ГСО № 1484-78) – СО состава зерна пшеницы;
 СБМТ-01 (ГСО № 1485-78) – СО состава злаковой травосмеси;
 GSV-1 (GWB07602) – СО состава листьев и ветвей кустарников;
 GSV-2 (GWB07603) – СО состава листьев и ветвей кустарников;
 GSV-3 (GWB07604) – СО состава листьев тополя;
 GSV-4 (GWB07605) – СО состава листьев чая.

Состав соединений и содержания микроэлементов в СО (табл. 2) варьируют в достаточно широких пределах, что позволяет использовать их для построения градуировочных графиков и определения содержания элементов в растениях вне зависимости от видовой разнообразия, произрастающих на территориях с разной степенью техногенной и антропогенной нагрузки. Для анализа растений с сильно загрязненных территорий верхние границы определяемых содержаний были расширены за счет использования в градуировках смесей растений, перечисленных в табл. 2, с веществом ГСО рыхлых отложений и почв [29, 30]. Градуировки по линиям фосфора и кремния для объектов разнообразного состава и расширенных концентрационных диапазонов представлены на рис. 3 в [26].

Объектами исследования также были 50 проб растений (различные травы, ветки и листья тополя), произрастающих и отобранных в степи и городских зеленых зонах г. Улаанбаатар (Монголия) и на побережье озера Байкал.

Подготовка высушенных растений к анализу

Большое количество органических веществ, входящих в состав растений, существенно влияет на характер поступления и время пребывания атомов в зоне возбуждения. Это связано с бурным разложением органической составляющей растений под действием высокой температуры, частичным выбросом продуктов горения из канала электрода и неконтролируемым ухудшением повторяемости результатов анализа [4, 15]. Для снижения негативного влияния органической матрицы обычно применяют разбавление анализируемых проб различными буферами, замедляющими окисление органического вещества и поддерживающими постоянную температуру дуги. В качестве спектроскопического буфера был использован графитовый порошок марки «ос.ч.». Образцы растений разбавляли графитовым порошком в соотношениях 1 : 1 и перетирали в агатовой ступке в течение 5-7 минут. Приготовленные пробы хранили в эксикаторе. Непосредственно перед анализом на аналитических весах взвешивали по две навески (масса 10 ± 1 мг) смесей каждого градуировочного образца и проб, помещали их в предварительно обожженные графитовые электроды. При этом смесь пробы и графитового порошка занимала не более 80-90 % объема в канале электрода, обеспечивая струйность испарения, в первую очередь, легколетучих элементов (Pb, Zn, Li и др.) [25].

Получение и обработка спектров

Спектры растительных проб получены по способу полного испарения вещества из канала графитового электрода. Регистрацию и обработку спектров выполняли в программе АТОМ, поэтому далее для однозначного понимания действий при повторении эксперимента использована терминология

этого программного обеспечения. Время полного испарения смесей вещества растений с графитовым порошком экспериментально установлено при изучении скорости поступления определяемых элементов в плазму непрерывно горящей дуги постоянного тока. Сила тока менялась ступенчато: 10, 12 и 15 А. Длительность каждой ступени 35 с. Кинетические кривые (кривые испарения-возбуждения) строили по спектрам выгорания для 15 циклов по 7 с каждый (рис. 1). Наблюдаемое фракционное испарение элементов указывает на то, что 105 с достаточно для полного испарения проб из канала электрода в заданных операционных условиях, даже для полного выгорания образующегося карбида бора [24]. Интегральные спектры каждого образца за 105 секунд записывали в «полный спектр». Три спектра каждой экспозиции по 35 секунд для разной силы тока записывали в «дополнительные графики» и отмечали буквой «д».

Аналитические линии 23 элементов, входящих в состав растений, перечислены в табл. 3. Исходя из анализа кривых испарения-возбуждения СО растений из табл. 2, определены временные интервалы регистрации спектральных линии, которые использованы при дальнейшей обработке спектров. Так, при определении Li, Pb и Zn обрабатывали только спектры, зарегистрированные в течение первых 35 с после поджига дугового разряда, чтобы снизить влияние спектрального шума за период времени горения дуги, когда атомы этих элементов уже полностью поступили в плазму. Содержания остальных элементов определяли при обработке «полных» спектров. При обработке одних и тех же спектров СО растений (табл. 2) задавали разные

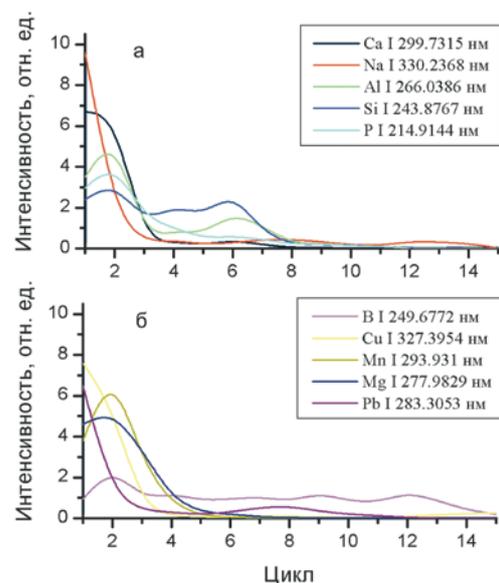


Рис. 1. Кинетические кривые испарения-возбуждения ряда элементов, полученные для ГСО ЛБ-1 при разбавлении графитовым порошком 1 : 1.

Fig. 1. Evaporation-excitation curves of some elements obtained for mixture of GSO LB-1 and graphite powder (1 : 1).

Таблица 2

Table 2

Содержания элементов в стандартных образцах растительных материалов, использованных для градуировки методики АЭС-ДР

Element contents in certified reference materials of plants used for the calibration of DC-arc AES technique

Элемент	Ед. изм.	ЛБ-1	Тр-1	ЭК-1	СБМК-01	СБМП-01	СБМТ-01	GSV-1	GSV-2	GSV-3	GSV-4
Al		0.083 ± 0.010	0.037 ± 0.005	0.099 ± 0.012	0.0020 ± 0.0002	0.0022 ± 0.0002	0.015 ± 0.001	0.214 ± 0.018	0.20 ± 0.02	0.104 ± 0.005	0.30*
Ca		1.60 ± 0.09	0.67 ± 0.03	2.80 ± 0.17	0.082 ± 0.006	0.054 ± 0.003	0.88 ± 0.17	2.22 ± 0.07	1.68 ± 0.06	1.81 ± 0.07	0.43 ± 0.02
Mg	%	0.44 ± 0.03	0.24 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.095 ± 0.002	0.14 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.287 ± 0.011	0.48 ± 0.03	0.65 ± 0.03	0.17 ± 0.01
Na		0.018 ± 0.003	0.075 ± 0.006	0.68 ± 0.05	0.028 ± 0.002	0.0065 ± 0.0005	0.108 ± 0.004	1.10 ± 0.06	1.96 ± 0.10	—	—
Si		0.40 ± 0.07	0.55 ± 0.04	1.1*	0.009 ± 0.002	0.021 ± 0.001	0.16 ± 0.01	0.58 ± 0.03	0.60 ± 0.05	0.71 ± 0.06	0.21*
B		50*	11.2 ± 1.2	33*	3.9 ± 0.4	1.2 ± 0.2	4.8 ± 0.3	34 ± 5	38 ± 4	53 ± 4	15 ± 3
Ba		230 ± 20	16.1 ± 1.2	78 ± 7	3.2 ± 0.2	3.9 ± 0.5	48 ± 2	19 ± 2	18 ± 1	26 ± 2	58 ± 3
Be		0.05*	0.014*	0.07*	0.05 ± 0.01	0.008 ± 0.001	0.045 ± 0.004	0.056 ± 0.011	0.051 ± 0.003	0.021 ± 0.004	0.034 ± 0.035
Co		0.79 ± 0.06	0.22 ± 0.02	1.5 ± 0.1	0.10 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.39 ± 0.03	0.41 ± 0.03	0.42 ± 0.02	0.18 ± 0.02
Cr		4.3 ± 0.7	5.5 ± 0.4	5.1 ± 0.5	0.8 ± 0.1	0.31 ± 0.05	0.8 ± 0.1	2.3 ± 0.2	2.6 ± 0.1	0.55 ± 0.05	0.80 ± 0.02
Cu		7.3 ± 0.6	6.3 ± 0.6	11.2 ± 0.4	13.2 ± 0.3	4.8 ± 0.1	2.3 ± 0.1	5.2 ± 0.3	6.6 ± 0.4	9.3 ± 0.5	17.3 ± 1.0
Fe		730 ± 70	970 ± 50	2600 ± 100	56 ± 3	89 ± 1	200 ± 4	1020 ± 40	1070 ± 40	274 ± 10	264 ± 10
Ga		0.48 ± 0.08	0.16 ± 0.02	0.4*	—	—	—	—	—	—	—
Li	10 ⁻⁴ %	0.73*	0.55*	1.44 ± 0.18	0.15 ± 0.02	0.070 ± 0.004	0.60 ± 0.06	2.4 ± 0.3	2.6 ± 0.3	0.84 ± 0.11	0.36*
Mn		930 ± 70	50.9 ± 2.1	520 ± 30	6.7 ± 0.2	41 ± 1	108 ± 2	58 ± 3	61 ± 3	45 ± 2	1240 ± 40
Ni		5.8 ± 0.8	3.2 ± 0.3	3.7 ± 0.4	1.3 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.2	1.9 ± 0.2	4.6 ± 0.3
P		1540 ± 60	2200 ± 100	2400 ± 300	1930 ± 30	3600 ± 50	3440 ± 20	830 ± 30	1000 ± 30	1680 ± 40	2840 ± 60
Pb		3.7 ± 0.5	0.42 ± 0.06	1.1*	0.20 ± 0.04	0.19 ± 0.02	1.3 ± 0.2	7.1 ± 0.1	4.7 ± 2	1.5 ± 0.2	4.4 ± 0.2
Sr		72 ± 7	28.0 ± 0.9	174 ± 9	5.0 ± 0.5	2.2 ± 0.2	25 ± 2	345 ± 7	246 ± 10	154 ± 5	15.2 ± 0.5
Ti		59 ± 12	33.3 ± 5.3	77 ± 14	2.7 ± 0.3	1.3 ± 0.1	10 ± 2	95 ± 13	95 ± 14	20.4 ± 1.7	24 ± 3
V		2.1 ± 0.4	0.61 ± 0.09	3.8 ± 0.4	0.33 ± 0.04	0.11 ± 0.04	0.4 ± 0.1	2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.2	0.64*	0.86*
Zn		94 ± 6	23.6 ± 1.1	20.6 ± 1.4	23 ± 1	31 ± 1	34 ± 1	20.6 ± 1.0	55 ± 2	37 ± 1	26.3 ± 0.9
Zr		5.5*	0.9*	2.6*	0.35 ± 0.03	0.29 ± 0.05	1.5 ± 0.2	—	—	—	—

Примечание. Звездочкой (*) и курсивом обозначены рекомендованные содержания элементов, прочерк «—» нет данных.

Таблица 3

Аналитические линии, оптимальные аналитические параметры и градуировочные зависимости

Table 3

Analytical lines and their optimal analytical parameters with the calibration curves

Элемент, степень ионизации, аналитическая линия, нм	Время регистрации, с	Поиск границ линии		Способ вычисления фона	Вычисление интегрального АП (интенсивность линии) Число диодов, шт.	Градуировочная зависимость				
		Способ	Интервал поиска (диоды, шт.)			Диапазон градуировки, %		Степень уравнения	Типичный угол наклона, градус	
						С мин	С макс			
Al I 237.8394	105	МИФ*	10	слева	1	0.002	0.3	1	45.3	
Al I 257.5094		МЗП**	20	ПМП***	1	0.002	0.3	1	44.1	
Al I 266.0386		МЗП	20	ПМП	1	0.0022	0.3	1	45.1	
Al I 305.0073		МЗП	20	ПМП	1	0.002	0.3	1	42.6	
B I 249.6772		МЗП	20	ПМП	1	0.00012	0.0053	1	44.0	
Ba II 233.5269		МЗП	20	ПМП	2	0.00032	0.023	1	36.6	
Be I 234.861		МЗП	20	справа	1	0.0000021	0.0025	1	44.3	
Ca I 239.8559		МЗП	20	ПМП	3	0.054	2.8	1	40.1	
Ca I 272.1644		МЗП	10	ПМП	1	0.054	2.8	1	37.8	
Ca I 299.7315		МЗП	20	ПМП	1	0.054	3.49	1	46.2	
Co I 345.3511		МЗП	10	ПМП	1	0.000006	0.00015	1	40.3	
Cr II 284.3249		МЗП	20	ПМП	1	0.000055	0.00055	1	34.8	
Cu I 327.3954		МЗП	20	ПМП	1	0.00023	0.00173	1	45.7	
Fe II 272.7539		МЗП	20	ПМП	1	0.0056	0.26	1	46.9	
Fe I 272.8021		МЗП	20	ПМП	1	0.0056	0.26	2	нет	
Fe I 302.1073		МЗП	20	ПМП	1	0.0056	0.26	1	47.	
Fe I 310.0303		МЗП	20	ПМП	1	0.0056	0.26	1	46.	
Ga I 294.3637		МЗП	20	ПМП	1	0.000016	0.004	1	49.8	
Li I 323.2644		35	МЗП	10	ПМП	1	0.000036	0.0023	1	42.7
Mg I 280.9758		105	МИФ	10	слева	1	0.095	0.65	1	41.4
Mg I 291.5453	МЗП		10	ПМП	1	0.14	0.65	1	47.1	
Mg I 277.9829	МЗП		20	ПМП	1	0.14	0.32	1	43.8	
Mg I 278.2971	МЗП		20	ПМП	1	0.14	0.32	1	44.8	
Mn II 293.931	МЗП		20	ПМП	3	0.00067	0.124	1	45.0	
Mn II 294.9205	МЗП		20	ПМП	1	0.00067	0.124	1	45.0	
Na I 330.2368	МЗП		20	ПМП	3	0.0044	1.1	1	38.6	
Ni I 305.0818	МИФ		10	ПМП	1	0.00017	0.0006	1	41.2	
Ni I 341.4763	МЗП		10	слева	1	0.00017	0.0006	1	50.3	
P I 213.6182	МЗП		15	ПМП	2	0.0785	0.284	1	42.7	
P I 214.9144	МЗП	10	ПМП	2	0.0785	0.284	1	43.9		
Pb I 283.3053	35	МЗП	10	ПМП	1	0.000019	0.0047	2	нет	
Si I 243.8767	105	МЗП	10	ПМП	1	0.009	1.1	2	нет	
Si I 245.2118		МЗП	20	ПМП	1	0.009	1.1	2	нет	
Si I 244.3364		МЗП	20	ПМП	1	0.009	1.1	1	45.7	
Sr II 346.4457		МЗП	10	справа	1	0.00022	0.0345	1	44.0	
Ti II 308.8037		МЗП	10	ПМП	1	0.00027	0.0095	1	47.8	
Ti II 288.412		МЗП	10	ПМП	1	0.001	0.0095	1	39.7	
V II 310.2289		МЗП	8	справа	1	0.000033	0.0014	1	31.3	
Zn I 213.8573	35	МИФ	10	ПМП	1	0.00206	0.0077	1	34.9	
Zn I 334.5015		МЗП	30	ПМП	1	0.00206	0.039	1	47.2	
Zr II 339.198	105	МЗП	10	ПМП	1	0.000035	0.016	1	41.9	

Примечание. * МИФ – минимум интенсивности фона, ** МЗП – минимум в зоне поиска, *** ПМП – под максимумом пика

варианты поиска линий аналитов, расчета фона, числа диодов для расчета интенсивности, а также условия построения градуировочных зависимостей (ГЗ). Выбор оптимальных аналитических параметров (АП) и ГЗ выполнен согласно алгоритмам, которые подробно описаны в работах [32-34]. Условия задания и вычисления оптимальных АП и ГЗ указаны в табл. 3. Градуировочные зависимости были построены в программе АТОМ с учетом контрольного опыта [28], в качестве которого регистрировали два спектра 5 мг графитового порошка, использованного для буферирования градуировочных образцов и проб растений. Результатом определения содержания аналита является усредненные значения, найденные для индивидуальной или несколькими его линиям в двух параллельных измерениях (соответствующая опция программы АТОМ).

Способы исследования правильности результатов

Контроль правильности результатов определения микроэлементов по разработанной АЭС-ДР методике проведен двумя способами [35, 36]: сравнением полученных результатов анализа проб растений с результатами аттестованной методики НСАМ № 512-МС [37] и при анализе зашифрованных СО адекватного состава. Также проверена гипотеза об отсутствии в результатах атомно-эмиссионной спектроскопии с разными источниками возбуждения атомов систематической погрешности [35]. Для этого рассчитывали t -статистику для результатов определения содержания каждого аналита в зашиф-

рованных ГСО состава растений $t_{расч} = \frac{|\bar{C}-A|}{\sqrt{\frac{s^2}{l} + \frac{\Delta_A^2}{3}}}$, где

\bar{C} – найденное среднее значение всех результатов, l – число результатов, A – аттестованное значение содержания, Δ_A – погрешность аттестации, $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^l (C_i - \bar{C})^2}{l-1}$ – разброс экспериментально найденных содержаний относительно среднего значения (внутрилабораторная прецизионность) и сравнивали ее с табличным значением двухстороннего распределения Стьюдента с уровнем значимости 0.05 и степенью свободы $l-1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры 50 проб растений, отобранных в степи и городских зеленых зонах г. Улаанбаатар (Монголия), а также на побережье озера Байкал, были получены в описанных выше операционных условиях. Вместе с исследуемыми пробами выполнен анализ зашифрованных стандартных образцов состава наземных растений луговой травосмеси Тр-1, листа березы ЛБ-1 и водного растения элодеи канадской ЭК-1, а также СО состава веток и листьев кустарника GSV-1 и листьев чая GSV-4.

Для вычисления АП, построения ГЗ и определения содержаний 23 элементов в спектрах СО и проб использованы оптимизированные варианты предварительной обработки аналитических сигналов каждой аналитической линии, такие как способ задания фона и расчета АП, диапазон построения ГЗ и степень уравнивания регрессии (табл. 3). Для вычисления АП большинства аналитических линий использован минимальный гладкий линейный фон на интервале $\pm 10-20$ диодов. Для линий, имеющих спектральные помехи, минимальное значение фона учитывали только справа или слева (Al, Be, Mg, Ni, Sr и V). Так как обратная линейная дисперсия спектрометра нередко является недостаточной для разделения линий аналитов и интерферентов, для расчета АП использовали один или два-три диода в зависимости от интенсивности и ширины спектральной линии каждого элемента. Градуировочные зависимости построены в билогарифмических координатах. ГЗ для аналитических линий шести определяемых элементов показаны на рис. 2. В указанных диапазонах содержаний для большинства аналитических линий линейные градуировки имели угол наклона 40-47 ° и удовлетворительное соответствие критерию Фишера отношения дисперсий адекватности, повторяемости (дисп. адекватности, дисп. сходимости) и среднеквадратичного отклонения градуировки (СКО градуировки). Используемая обработка спектров обеспечила минимальное влияние спектральных помех при минимальных значениях дисперсий повторяемости и адекватности, а также СКО градуировки в широких концентрационных диапазонах. Тем не менее, необходимо отметить, что применение другого спектрометра или спектрального комплекса потребует верификации рекомендуемых условий и режимов выполнения анализа растительных материалов.

Содержания Al, Ca, Fe, Mg, Na, P, Si, Ti и Zn в зашифрованных СО и пробах рассчитывали, как среднее по нескольким аналитическим линиям (соответствующая опция программы АТОМ). Значения относительного среднеквадратичного отклонения (ОСКО) результатов для большинства проб при двух параллельных измерениях, полученные в условиях разработанной методики АЭС-ДР, составили 3-35 % отн., что соответствует нормативам внутреннего лабораторного контроля точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа при определении низких содержаний [36]. В некоторых пробах для ряда элементов были получены значения ОСКО, превышающие 35 % отн., что свидетельствовало о высокой неоднородности распределения конкретных элементов в анализируемом веществе растений. В таких случаях отобранная на анализ навеска 10 мг оказывалась непредставительной, поэтому пробу с графитовым порошком дополнительно перемешивали и увеличивали количество параллельных измерений до четырех. Высокий уровень

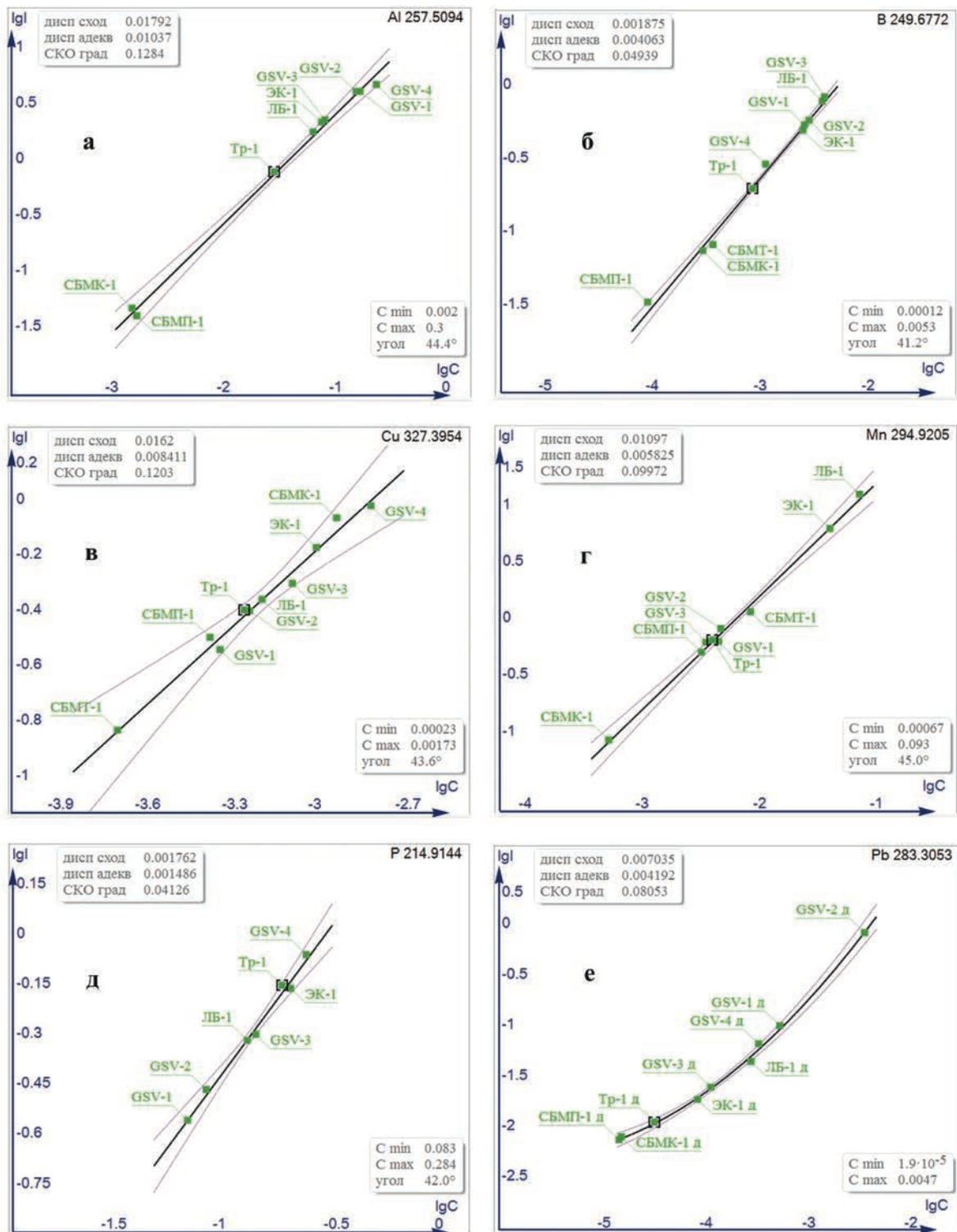


Рис. 2. Типичные градуировочные графики для некоторых линий Al, B, Cu, Mn, P и Pb.
 Fig. 2. Typical calibration curves for some lines of Al, B, Cu, Mn, P and Pb.

автоматизации современного оборудования для АЭС с дуговым разрядом не приводит к существенному увеличению времени анализа.

Результаты анализа зашифрованных СО Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1, полученные разработанной методикой АЭС-ДР и аттестованной методикой АЭС-ИСП [37] на спектрометре iCAP 6300 DUO (Thermo Scientific, США), представлены в табл. 4. Найденные двумя

методиками результаты сравнивали с аттестованными содержаниями микроэлементов и между собой. Пропись аттестованной методики содержит подробное описание условий выполнения анализа и соответствующие значения погрешностей результатов. Кремний и цирконий по методике [37] не определяют, так как растворы после кислотного разложения упаривают при добавлении фтористо-

Таблица 4

Аттестованные ($A \pm \Delta_A$) и найденные ($C \pm \Delta_C$) содержания элементов в ГСО ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 по методикам АЭС-ДР и АЭС-ИСП [37] ($n=3$; $t_{табл} = 4.30$)

Table 4

Certified ($A \pm \Delta_A$) and defined ($C \pm \Delta_C$) element contents in GSO LB-1, Tr-1 and EC-1 using DC-arc AES and ICP-AES [37] ($n=3$; $t_{tab} = 4.30$)

Элемент изм.	ЛБ-1				Тр-1				ЭК-1						
	АЭС-ДР		АЭС-ИСП		АЭС-ДР		АЭС-ИСП		АЭС-ДР		АЭС-ИСП				
	$A \pm \Delta_A$	$C \pm \Delta_C$	$t_{расч}$	$t_{расч}$	$A \pm \Delta_A$	$C \pm \Delta_C$	$t_{расч}$	$t_{расч}$	$A \pm \Delta_A$	$C \pm \Delta_C$	$t_{расч}$	$t_{расч}$			
Al	0.083 ± 0.01	0.06 ± 0.02	2.18	0.073 ± 0.011	1.55	0.037 ± 0.005	0.04 ± 0.01	0.62	0.034 ± 0.005	1.03	0.099 ± 0.012	0.11 ± 0.02	0.87	0.109 ± 0.016	1.28
Ca	1.60 ± 0.09	0.98 ± 0.20	3.49	1.5 ± 0.23	1.70	0.67 ± 0.03	0.76 ± 0.15	1.23	0.64 ± 0.10	1.53	2.80 ± 0.17	3.1 ± 0.6	0.86	2.55 ± 0.38	2.56
Fe	0.073 ± 0.007	0.05 ± 0.02	2.63	0.073 ± 0.011	0.05	0.097 ± 0.005	0.10 ± 0.02	0.28	0.102 ± 0.015	1.25	0.26 ± 0.01	0.24 ± 0.05	0.71	0.28 ± 0.04	2.12
Mg	0.44 ± 0.03	0.35 ± 0.07	1.81	0.43 ± 0.06	0.74	0.24 ± 0.02	0.29 ± 0.06	1.79	0.25 ± 0.04	0.83	0.32 ± 0.02	0.36 ± 0.07	1.12	0.34 ± 0.05	1.29
Na	0.018 ± 0.003	0.019 ± 0.004	0.39	0.016 ± 0.002	1.21	0.075 ± 0.006	0.073 ± 0.013	0.23	0.085 ± 0.013	2.71	0.68 ± 0.05	0.78 ± 0.16	1.24	0.77 ± 0.12	3.10
P	0.154 ± 0.006	0.17 ± 0.03	0.96	0.15 ± 0.023	1.15	0.22 ± 0.01	0.20 ± 0.04	0.83	0.22 ± 0.03	0.2	0.24 ± 0.03	0.21 ± 0.04	0.97	0.25 ± 0.04	0.76
Si	0.40 ± 0.07	0.28 ± 0.06	2.05	—	—	0.55 ± 0.04	0.58 ± 0.12	0.48	—	—	1.1*	1.0 ± 0.2	0.37	—	—
B	50*	46 ± 9	0.51	42 ± 8	1.34	11.2 ± 1.2	12 ± 2	0.51	9.9 ± 2	0.16	33*	26 ± 5	0.22	30 ± 6	1.85
Ba	230 ± 20	190 ± 39	2.4	208 ± 42	1.89	16.1 ± 1.2	19 ± 4	1.40	13.7 ± 2.7	3.48	78 ± 7	83 ± 17	1.57	72 ± 14	1.42
Be	0.05*	0.07 ± 0.02	2.55	—	—	0.014*	0.020 ± 0.004	2.55	—	—	0.07*	0.066 ± 0.013	2.46	—	—
Co	0.79 ± 0.06	0.77 ± 0.15	0.25	0.84 ± 0.17	1.25	0.22 ± 0.02	0.29 ± 0.06	0.25	0.24 ± 0.05	1.12	1.5 ± 0.1	1.2 ± 0.3	2.84	1.6 ± 0.3	2.66
Cr	4.3 ± 0.7	3.1 ± 0.6	1.97	4.5 ± 0.9	0.87	5.5 ± 0.4	5.0 ± 1.0	1.97	5.3 ± 1.1	0.71	5.1 ± 0.5	5.1 ± 1.0	0.80	4.6 ± 0.9	1.63
Cu	7.3 ± 0.6	9.2 ± 1.8	2.24	7.2 ± 1.4	0.22	6.3 ± 0.6	6.4 ± 1.3	2.24	5.5 ± 1.1	2.18	11.2 ± 0.4	9.5 ± 1.9	0.13	10.6 ± 2.1	1.95
Ga	0.48 ± 0.08	0.44 ± 0.09	0.58	—	—	0.16 ± 0.02	0.25 ± 0.05	0.58	—	—	0.4*	0.38 ± 0.04	3.00	—	—
Li	0.73*	0.94 ± 0.19	2.17	0.59 ± 0.12	2.52	0.55*	0.58 ± 0.12	2.17	0.55 ± 0.11	0.03	1.44 ± 0.18	0.97 ± 0.19	0.37	1.33 ± 0.27	1.00
Mn	930 ± 70	1070 ± 210	1.28	986 ± 148	1.39	50.9 ± 2.1	70 ± 14	1.28	52.5 ± 7.9	1.14	520 ± 30	560 ± 110	3.72	549 ± 82	1.61
Ni	5.8 ± 0.8	6.0 ± 1.2	0.26	6.0 ± 1.2	0.43	3.2 ± 0.3	4.1 ± 0.9	0.26	3.0 ± 0.6	0.95	3.7 ± 0.4	5.0 ± 1.0	2.89	3.4 ± 0.7	1.22
Pb	3.7 ± 0.5	2.9 ± 0.5	2.04	4.2 ± 0.8	0.41	0.42 ± 0.06	0.42 ± 0.07	0.53	0.54 ± 0.11	2.07	1.1*	0.93 ± 0.19	0.89	1.5 ± 0.3	2.22
Sr	72 ± 7	45 ± 9	3.10	75 ± 15	0.84	28.0 ± 0.9	29 ± 6	3.10	26.7 ± 5.3	2.24	174 ± 9	180 ± 36	0.33	153 ± 31	3.88
Ti	59 ± 12	52 ± 10	0.77	61 ± 12	0.29	33.3 ± 5.3	36 ± 7	0.77	33.8 ± 6.8	0.16	77 ± 14	82 ± 16	0.64	97 ± 19	1.85
V	2.1 ± 0.4	1.5 ± 0.3	2.03	1.6 ± 0.3	2.02	0.61 ± 0.09	0.9 ± 0.2	2.03	0.62 ± 0.12	0.16	3.8 ± 0.4	3.9 ± 1.1	0.12	3.5 ± 0.9	1.44
Zn	94 ± 6	79 ± 2	4.29	92 ± 18	0.44	23.6 ± 1.1	24.3 ± 1.5	0.66	22.9 ± 4.6	0.77	20.6 ± 1.4	26 ± 5	1.78	19.2 ± 3.8	3.77
Zr	5.5*	4.0 ± 0.8	2.30	—	—	0.9*	1.3 ± 0.4	2.30	—	—	2.6*	2.7 ± 0.9	0.22	—	—

Примечание. Звездочкой (*) и курсивом обозначены рекомендованные содержания элементов, прочерк (—) обозначает, что элемент не определяли.

Таблица 5

Результаты определения содержания 23 элементов (10^{-4} % мас.) в стандартных образцах GSV-1 и GSV-4, найденные АЭС-ДР и МС-ИСП

Table 5

DC-arc AES and ICP-MS results of content determination of 23 elements (10^{-4} % wt.) in the GSV-1 and GSV-4 CRMs

Элемент	GSV-1			GSV-4				
	$A \pm \Delta_A$	АЭС-ДР (n = 4)		$A \pm \Delta_A$	АЭС-ДР (n = 4)		МС-ИСП [38]	
		$C \pm \Delta_C$	ОСП, % отн.		$C \pm \Delta_C$	ОСП, % отн.	$C \pm \Delta_C$	ОСП, % отн.
Al	2140 ± 180	2000 ± 400	-6.5	3000*	2650 ± 250	-12	2238 ± 143	-25
B	34 ± 5	35 ± 10	2.9	14.8 ± 3.0	19.0 ± 0.6	28	16.1 ± 1.3	8.8
Ba	19 ± 2	16 ± 4	-16	58 ± 3	60 ± 20	3.4	58 ± 2	0.0
Be	0.056 ± 0.011	0.047 ± 0.008	-16	0.034 ± 0.004	0.037 ± 0.010	8.8	0.034 ± 0.006	0.0
Ca	22200 ± 700	21500 ± 320	-3.2	4300 ± 200	4750 ± 860	10	4250 ± 242	-1.2
Co	0.39 ± 0.03	0.41 ± 0.04	5.1	0.18 ± 0.02	< 0.2	–	0.19 ± 0.01	5.6
Cr	2.3 ± 0.2	2.7 ± 0.5	17	0.80 ± 0.02	0.9 ± 0.2	13	0.83 ± 0.07	3.8
Cu	5.2 ± 0.3	5.1 ± 0.6	-1.9	17.3 ± 1.0	15.7 ± 0.8	-9.2	18.3 ± 2.4	5.8
Fe	1020 ± 40	1100 ± 200	7.8	264 ± 10	260 ± 30	-1.5	242 ± 12	-8.3
Ga	–	0.48 ± 0.05	–	–	0.41 ± 0.07	–	0.31 ± 0.02	–
Li	2.4 ± 0.3	1.7 ± 0.5	-29	0.36*	0.33 ± 0.07	-8.3	0.42 ± 0.06	17
Mg	2870 ± 110	2800 ± 200	-2.4	1700 ± 100	1660 ± 180	-2.4	1595 ± 101	-6.2
Mn	58 ± 3	54 ± 12	-6.9	1240 ± 40	1320 ± 290	6.5	1155 ± 64	-6.9
Na	11000 ± 600	9200 ± 1200	-16	44 ± 4	< 50	–	< 515	–
Ni	1.7 ± 0.3	2.0 ± 0.3	18	4.6 ± 0.3	3.0 ± 0.3	-35	4.6 ± 0.2	0.0
P	830 ± 30	860 ± 30	3.6	2840 ± 60	2750 ± 120	-3.2	2671 ± 325	-6.0
Pb	7.1 ± 0.7	7.2 ± 1.3	1.4	4.4 ± 0.2	3.8 ± 0.3	-13	4.0 ± 0.3	-9.1
Si	5800 ± 300	5700 ± 800	-1.7	2100*	2700 ± 90	29	–	–
Sr	345 ± 7	370 ± 70	7.2	15.2 ± 0.5	16 ± 3	5.3	14.8 ± 0.3	-2.6
Ti	95 ± 13	93 ± 11	-2.1	24 ± 3	25 ± 3	4.2	< 4	–
V	2.4 ± 0.2	2.2 ± 0.7	-8.3	0.86*	0.5 ± 0.2	-42	0.41 ± 0.03	-52
Zn	20.6 ± 1.0	19 ± 5	-7.8	26.3 ± 0.9	33 ± 7	25	25.7 ± 2.2	-2.3
Zr	–	5 ± 1	–	–	7 ± 1	–	0.18 ± 0.03	–

Примечание. Обозначения аналогичны таблице 4; ОСП – относительная систематическая погрешность.

водородной кислоты. При этом возможна потеря некоторых микроэлементов. Несмотря на процедуру концентрирования, предусмотренную методикой [37], концентрация Be и Ga остается низкой и может быть определена только при МС-ИСП измерении, что предполагает наличие в лаборатории более сложного и дорогого в эксплуатации прибора. Определение Si, Zr, Ga, и Be по методике АЭС-ДР выполняется одновременно с другими элементами. Отсутствие систематических погрешностей в результатах определения остальных 19 элементов по методикам АЭС-ДР и АЭС-ИСП подтверждена статистически, т.к. расчетные значения коэффициентов Стьюдента оказались меньше табличного значения. Значения доверительных интервалов содержаний, найденных с использованием двух методик сопоставимы, что указывает на получение результатов близких по точности.

Результаты анализа зашифрованных стандартных образцов GSV-1 и GSV-4 и значения относительной систематической погрешности (ОСП) для каждого анализа, полученные по методикам АЭС-ДР и МС-ИСП [38], представлены в табл. 5. Для методики

МС-ИСП [38], реализованной для масс-спектрометра ELEMENT 2 (Finnigan MAT, Германия), нижняя граница определения натрия на порядок хуже, чем для методики дуговой АЭС, определение кремния не проводили по той же причине как в методике [37]. Вероятно, по этой же причине результаты определения циркония и титана существенно ниже, чем по методике АЭС-ДР. Содержания элементов, найденные по двум методикам, хорошо согласуются для большинства элементов с аттестованными значениями в широких диапазонах содержаний. Доверительные интервалы результатов, приведенные для 95%-ной вероятности, близки и указывают на их сопоставимую точность. Однако результаты определения ванадия разными методами близки между собой, но существенно ниже содержания, рекомендованного разработчиками СО. Полученные данные могут быть использованы для корректировки содержания ванадия при переаттестации стандартного образца GSV-4. Для большинства определений доверительные интервалы аттестованных и найденных содержаний перекрываются, что подтверждает правильность выбранных операционных условий и

Таблица 6

Вариабельность найденных методикой АЭС-ДР содержаний элементов в растениях, произрастающих в Монголии и на побережье оз. Байкал

Table 6

Variability of the element contents determined by the DC-arc AES technique in the plants of Mongolia and the coast of lake Baikal

Элемент	Ед. изм.	Растения Монголии		Растения с побережья Байкала		Диапазон содержания в сухом веществе растений [1-3]
		$C_{\text{мин}}$	$C_{\text{макс}}$	$C_{\text{мин}}$	$C_{\text{макс}}$	
Si	%	0.12	8.8	0.74	3.6	0.10–10
Al		0.021	2.0	0.18	0.93	<0.01–1
Mg		0.034	1.3	0.27	1.4	0.03–10
Ca		0.33	4.9	0.65	2.1	0.3–10
Fe		0.02	6.9	0.16	0.65	0.02–6
Na		0.027	1.2	0.038	0.35	0.02–10
P		0.059	0.32	0.081	0.17	0.01–7
B	10^{-4} %	11	115	14	19	2–800
Ba		7.6	280	67	106	1–160
Be		0.023	0.72	0.028	0.11	< 0.001–7
Co		0.35	8.2	1.3	4.8	0.05–10
Cr		0.96	280	8.7	53	1–1100
Cu		6.8	160	21	38	1–500
Ga		0.17	4.5	0.78	2.5	0.02–16
Li		0.045	6.0	0.23	0.91	0.02–1000
Mn		20	530	71	250	15–330
Ni		4.5	59	9.8	35	0.05–5
Pb		0.44	12	0.45	1.0	0.01–2500
Sr		57	340	46	60	1.5–600
Ti		18	1000	97	383	0.15–80
V		0.18	28	7.7	34	0.2–1000
Zn		28	420	31	41	5–250
Zr		1.0	78	1.0	5.1	0.005–2.6

результатов анализа по разработанной методике, не требующей переведения проб растений в раствор.

Статистическая оценка правильности результатов, показала, что разработанная методика АЭС-ДР по точности и информативности не уступает аттестованной методике [37] с АЭС-ИСП или МС-ИСП окончанием и может быть использована для определения микроэлементов в растениях. Выполненные сопоставления результатов подтверждают правильность выбранных и использованных приемов пробоподготовки (исключение озоления проб, буферирование графитовым порошком в соотношении 1 : 1, взвешивание аналитической навески), получения спектров по способу полного испарения вещества и обработки спектров (применение оптимизированных АП и ГЗ) при анализе растений по разработанной методике АЭС-ДР.

Результаты определения 23 элементов в 50 пробах растений, собранных в различных регионах

(табл. 6), получены в широких диапазонах содержаний элементов – 1÷3 порядка. При этом для большинства элементов максимальные найденные концентрации не превышают верхние границы диапазонов содержания этих элементов в растениях, указанные в работах [1-3]. Найденные содержания Fe, Ti, Ni и Zr оказались выше максимальных значений в литературных данных, особенно для растений, отобранных в аридном климате Монголии. Возможно, это объясняется весьма ограниченными исследованиями о содержаниях в сопряженных средах «почва–растение» как редких элементов Li, Ga и Be, так и весьма распространенных, таких как Ba, Ti и Zr. Таким образом, методика обеспечивает определение содержаний 23 элементов в растениях с экологически чистых и загрязненных территорий, различных по ландшафту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная АЭС-ДР методика определения 23 микроэлементов в объектах растительного происхождения не требует переведения проб в раствор, достаточно проста в реализации и обеспечивает прослеживаемость результатов к международным стандартным образцам растительных материалов производства России и Китая. Экспрессность анализа достигается за счет высокого уровня автоматизации и компьютеризации современного оборудования для дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии. В перспективе совершенствование оборудования способно привести к увеличению числа одновременно определяемых элементов в растениях, лекарственных препаратах на их основе, продуктах питания человека и животных.

В настоящее время методика АЭС-ДР успешно используется для получения новых данных о содержании 23 элементов в растениях, произрастающих на территориях с разной степенью техногенной нагрузки и отличающихся по ландшафтными и климатическим условиям, в частности при проведении геоэкологического мониторинга и междисциплинарных исследований по изучению их форм нахождения и биологических функций.

Аналитические исследования выполнены в рамках государственного задания по проекту IX.127.1. № 0350-2016-0027 с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. 4th edn. Taylor and Francis Group, LLC, NY, 2011. 505 p.
- Maurice P.A. Environmental surfaces and interfaces from the nanoscale to the global scale. Wiley & Sons, NY, 2009. 464 p.
- Шапошникова И.А., Болгова И.В. Таблица Менделеева в живых организмах. Универсальное учебное пособие по биологии, химии и экологии. М.: Издательство Бином, 2012. 248 с.
- Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991. 294 с.
- Ковальский В.В., Раецкая Ю.И., Грачева Т.И. Микроэлементы в растениях и кормах. М.: Колос, 1971. 234 с.
- Элементы, необходимые для растительного организма. Физиология растений: онлайн-энциклопедия. [Электронный ресурс]: <http://fizrast.ru/kornevoe-pitanie/fizrol/elementy.html> (дата обращения: 18.07.2019).
- Brooks R.R. Biological methods of prospecting for minerals. NY: Wiley & Sons, 1983. 322 p.
- The emerging field of medical geology in brief: some examples / V.J. Buck [et al.]. Environ. Earth Sciences. 2016. V. 75. № 6. Article 449.
- Удинцев С.Н., Жилыкова Т.П., Мельников Д.П. Растительные кормовые добавки. Перспективы применения травы и шрота чабреца // Свиноводство. 2010. № 5. С. 18-21.
- Кашин В.К. Условно необходимые микроэлементы в лекарственных растениях Забайкалья // Химия в интегральных устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 3. С. 259-266.
- Selina M., Drolc A., Selina L., Levei E. Validation and measurement uncertainty evaluation of ICP-OES method for the multi-elemental determination of essential and nonessential elements from medical plants and their aqueous extracts // J. Analyt. Sciences and Technology. 2014. V. 5. Article 37.
- Mengel K., Kirkby E.A., Kosegarten H., Appel T. Principles of Plant Nutrition. Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2001. 849 p.
- Филипцова Г.Г., Смолич И.И. Основы биохимии растений: курс лекций. Минск: БГУ, 2004. 136 с.
- Plant Analysis Procedures. 2nd Ed. / Ed. E.E.J.M. Temminghoff, V.J.G. Houba. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2004. 179 p.
- Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 208 с.
- Комбинированные методы элементного анализа агрохимических объектов и сельскохозяйственной продукции / В.А. Орлова [и др.]. М.: ЦИНАО, 1999. 113 с.
- Greenberg R.R., Bode P, Fernandes E.A.N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. Spectrochim Acta B. 2011. V. 66. № 3-4. P. 193-241.
- 2019 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications / C. Vanhoof [et al.]. // J. Anal. At. Spectrom. 2019. Advance Article. doi: 10.1039/c9ja90042j.
- Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010-2019). Part II. Crop plants and their food derivatives / G.S. Senesi [et al.]. // Trends in Analytical Chemistry. 2019. V. 118. P. 453-469.
- Multi-Element Bioimaging of *Arabidopsis thaliana* Roots / D.P. Persson [et al.]. // Plant Physiology. 2016. V. 172. № 10. P. 835-847.
- Закас Н.П., Султангазиева Т.Т., Корда Т.М. Использование двухструйного дугового плазматрона для определения микроэлементного состава порошковых биологических проб // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 6. С. 632-637.
- Черевко А.С., Сысо А.И. Использование многоэлементного атомно-эмиссионного спектрографического анализа природных объектов в эколого-агрохимических исследованиях // Агрохимия. 2010. № 11. С. 70-79.
- Элементный анализ лекарственных растений Сибири методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров / В.И. Отмахов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1, ч. II. С. 60-66.
- Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
- Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Я.Д. Райхбаум [и др.]. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1976. 279 с.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Бусько А.Е. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1-II. С. 22-29.
- [Электронный ресурс]: <http://www.vmk.ru/product.html> / сайт фирмы ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (дата обращения: 18.07.2019).
- Атомно-эмиссионное определение примесей в трихлорсилане и четыреххлористом кремнии / Е.В. Шабанова [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 1. С. 14-22.
- Каталог стандартных образцов ИГХ СО РАН [Электронный ресурс]: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztzy-sostava?Itemid=746> (дата обращения: 03.07.2019).

30. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1987. 204 с.
31. Yan M., Cheng Zh. Study and application of geochemical reference materials in Institute of geophysical and geochemical exploration (IGGE), China // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2007. V. 3. № 4. P. 301-309.
32. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества // *Заводская лаборатория*. 2001. Т. 67. № 5. С. 60-66.
33. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2005. Т. 71. № 1. С. 11-18.
34. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2005. Т. 71. № 2. С. 9-15.
35. Смагунова А.Н., Ковязина Е.В., Молчанова Е.И. Организация контроля качества работы аналитической лаборатории. Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2006. 51 с.
36. ОСТ 41-08-214-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2004. 92 с.
37. НСАМ № 512-МС. Определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2011. 50 с.
38. Смирнова Е.В., Зарубина О.В. Определение макро- и микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Стандартные образцы*. 2014. № 3. С. 45-57.

REFERENCES

- Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants*. 4th edn. Taylor and Francis Group, LLC, NY, 2011. 505 p.
- Maurice P.A. *Environmental surfaces and interfaces from the nanoscale to the global scale*. Wiley & Sons, NY, 2009. 464 p.
- Shaposhnikova I.A., Bolgova I.V. *Tablitsa Mendeleeva v zhivyykh organizmakh. Universal'noe uchebnoe posobie po biologii, khimii i ekologii* [Table of Mendeleev in living organisms. Universal textbook on biology, chemistry and ecology]. Moscow, Binom Publ., 2012. 248 p. (in Russian).
- Kovalevskii A.L. *Biogekhimiia rastenii* [Biogeochemistry of plants]. Novosibirsk, Nauka, Siberian Branch, 1991. 294 p. (in Russian).
- Koval'skii V.V., Raetskaia Iu.I., Gracheva T.I. *Mikroelementy v rasteniiakh i kormakh* [Trace elements in plants and feed]. Moscow, Kolos, 1971. 234 p. (in Russian).
- Elementy, neobkhdimye dlia rastitel'nogo organizma. Fiziologiya rastenii: onlain-entsiklopediia* [Elements necessary for the plant body. Plant Physiology: An Online Encyclopedia]. Available at: <http://fizrast.ru/kornevoe-pitanie/fiz-rol/elementy.html> (accessed 18.07.2019) (in Russian).
- Brooks R.R. *Biological methods of prospecting for minerals*. NY, Wiley & Sons, 1983. 322 p.
- Buck B.J., Londono S.C., McLaurin B.T., Metcalf R., Mouri H., Selinus O., Shelembe R. The emerging field of medical

- geology in brief: some examples. *Environ. Earth Sci.*, 2016, vol. 75, no. 6, article 449. doi: doi.org/10.1007/s12665-016-5362-6.
9. Udincev S.N., Zhiljakova T.P., Mel'nikov D.P. Rastitel'nye kormovye dobavki. Perspektivy primeneniia travy i shrota chabretsa [Herbal feed additives. Prospects for the use of herbs and thyme meal]. *Svinovodstvo [Pigbreeding]*, 2010, no. 5, pp. 18-21 (in Russian).
10. Kashin V.K. Conditionally essential microelements in the medicinal herbs of Transbaikalia. *Chemistry for Sustainable Development*, 2011, vol. 19, no. 3, pp. 237-244.
11. Selina M., Drolc A., Selina L., Levei E. Validation and measurement uncertainty evaluation of ICP-OES method for the multi-elemental determination of essential and nonessential elements from medical plants and their aqueous extracts. *J. Anal. Sci. Technol.*, 2014, vol. 5, article 37. doi: doi.org/10.1186/s40543-014-0037-y.
12. Mengel K., Kirkby E.A., Kosegarten H., Appel T. *Principles of Plant Nutrition*. Dordrecht, Springer Science+Business Media, 2001. 849 p.
13. Filiptsova G.G., Smolich I.I. *Osnovy biokhimmii rastenii: kurs lektsii* [Fundamentals of biochemistry of plants: course of lectures]. Minsk, Belarusian State University, 2004. 136 p. (in Russian).
14. *Plant Analysis Procedures*. 2nd Ed. / Ed. E.E.J.M. Temminghoff, V.J.G. Houba. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2004. 179 p.
15. Kariakin A.V., Gribovskaia I.F. *Emissionnyi spektral'nyi analiz ob'ektov biosfery* [Emission spectral analysis of biosphere objects]. Moscow, Chemistry, 1979. 208 p. (in Russian).
16. Orlova V.A., Ignat'ev Iu.A., Makarov V.N., Nesterovich I.A., Gul'ko N.I., Orlov S.V. *Kombinirovannye metody elementnogo analiza agrokhimicheskikh ob'ektov i sel'skokhoziaistvennoi produktsii* [Combined methods of elemental analysis of agrochemical objects and agricultural products]. Moscow, Central institute of agrochemical service of agriculture, 1999. 113 p. (in Russian).
17. Greenberg R.R., Bode P., Fernandes E.A.N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. *Spectrochim Acta B*, 2011, vol. 66, no. 3-4, pp. 193-241. doi: doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011.
18. Vanhoof C., Bacon J.R., Ellis A.T., Fittschend U.E.A., Vincze L. 2019 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, Advance Article. doi: 10.1039/c9ja90042j.
19. Senesi G.S., Cabral J., Menegatti C.R., Marangoni B., Nicolodelli G. Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010-2019). Part II. Crop plants and their food derivatives. *Trends Analyt. Chem.*, 2019, vol. 118, pp. 453-469. doi: doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.052
20. Persson D.P., Chen A., Aarts M.G.M., Salt D.E., Schjoerring J.K., Husted S. Multi-Element Bioimaging of *Arabidopsis thaliana* Roots. *Plant Physiol.*, 2016. vol. 172 (2), Oct., pp. 835-847. doi: doi.org/10.1104/pp.16.00770.
21. Zaksas N.P., Sultangazieva T.T., Korda T.M. Using a two-jet arc plasmatron for determining the trace element composition of powdered biological samples. *J. Anal. Chem.*, 2006, vol. 61, no. 6, pp. 582-587.
22. Cherevko A.S., Syso A.I. Ispol'zovanie mnogoelementnogo atomno-эмиссионного спектрографического анализа природных об'ектов в эколого-агрохимических исследованиях [Using of multi-element atomic emission spectrographic analysis of natural objects in ecological and agrochemical studies]. *Agrokhimia* [Agrochemistry], 2010, no. 11, pp. 70-79 (in Russian).

23. Otmakhov V.I., Rabtsevich Ye.S., Petrova Ye.V., Shilova I.V., Sheleg Ye.S., Babenkov D.Ye. Elementnyy analiz lekarstvennykh rastenii Sibiri metodom dugovoi atomno-emissionnoi spektrometrii s mnogokanal'nym analizatorom emissionnykh spektrov [Elemental analysis of Siberian medicinal plants using arc atomic emission spectrometry with a multichannel analyzer of emission spectra]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2019, vol. 85, no. 1(II), pp. 60-66. doi: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-60-66 (in Russian).
24. Rusanov A.K. *Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov* [Fundamentals of quantitative spectral analysis of ores and minerals]. Moscow, Nedra, 1978. 400 p. (in Russian).
25. Raikhbaum Ia.D., Kostyukova E.S., Kuznetsova A.I., Petrov L.L., Smirnova E.V., Glazunova A.D., Arbatskaia S.N. *Emissionnyi spektral'nyi analiz v geokhimii* [Emission spectral analysis in Geochemistry]. Novosibirsk, Nauka, Sib. Branche, 1976. 279 p. (in Russian).
26. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Zabanov Yu. A., Bus'ko A.E. Primenenie MAES dlia issledovaniia veshchestva standartnykh obraztsov sostava prirodnykh i tekhnogennykh sred [The Use of MAES in the Study of Reference Standard Materials of Natural and Man-Made Composition] *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2015, vol. 81, no. 1-II, p. 22-29. (in Russian).
27. *Sait firmy* OOO «VMK-Optoelektronika» [the website of the company OOO "VMK-Optoelektronika"]. Available at: <http://www.vmk.ru/product.html> (accessed: 18.07.2019).
28. Shabanova E.V., Dzhugashvili A.A., Vasil'eva I.E., Strunevich S.K., Proidakova O.A. Atomno-emissionnoe opredelenie primesei v trikhlorosilane i chetyrekhkhlorigom kremnii [Atomic-emission determination of impurities in trichlorosilane and silicon tetrachloride]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 1, pp. 14-22 (in Russian).
29. *Katalog standartnykh obraztsov IGKh SO RAN* [Catalogue of CRMs of IGC SB RAS]. Available at: <http://www.igc.irk.ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsov-sostava?Itemid=746> (accessed: 03.07.2019) (in Russian).
30. Arnautov N.V. *Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnykh mineral'nykh veshchestv* [Certified reference materials of the chemical composition of natural mineral substances]. Novosibirsk, Institute of Geology and Geophysics SB RAS, 1987. 204 p. (in Russian).
31. Yan M., Cheng Zh. Study and application of geochemical reference materials in Institute of geophysical and geochemical exploration (IGGE), China. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2007, vol. 3, no. 4, pp. 301-309. doi: doi.org/10.1111/j.1751-908X.2007.00133.x.
32. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Vasil'ev I.L. Optimizatsionnye zadachi pri vybore metodicheskikh uslovii analiza veshchestva [Problems of optimization in determination of methodical conditions of analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2001, vol. 67, no. 5, pp. 60-66 (in Russian).
33. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Nepomnyashchikh A.I. Model' analiticheskogo parametra spektral'noi linii v atomno-emissionnom analize [Model of analytical parameter of spectrum line in atomic-emission analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2005, vol. 71, no. 1, p. 11-18. (in Russian).
34. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Vasil'ev I.L., Nepomnyashchikh A.I. Modeli graduirovki i otsenka ikh primenimosti v mnogoelementnom atomno-emissionnom analize tverdykh obraztsov [Models of graduation and estimation of their applicability in the multi-element atomic-emission analysis of solids] *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2005, vol. 71, no. 2, p. 9-15. (in Russian).
35. Smagunova A.N., Koviazina E.V., Molchanova E.I. *Organizatsiia kontrolya kachestva raboty analiticheskoi laboratorii* [Organization of quality control of the analytical laboratory]. Irkutsk, Irkutsk State University, 2006. 51 p. (in Russian).
36. *OST 41-08-214-04. Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Vnutrennii laboratornyi kontrol' tochnosti (pravil'nosti i pretsizionnosti) rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza* [OST 41-08-214-04. Industry standard. Quality management of analytical works. Internal laboratory control of accuracy (trueness and precision) of the results of quantitative chemical analysis]. Moscow, Publishing House of FSBI VIMS, 2004. 92 p. (in Russian).
37. NSAM № 512-MS. Opredelenie elementnogo sostava obraztsov rastitel'nogo proiskhozhdeniia (travy, list'ia) atomno-emissionnym i mass-spektral'nym metodami analiza [NSAM № 512-MS. Determination of elemental composition of plant samples (grass, leaves) by atomic emission and mass spectral analysis methods]. Moscow, Publishing House of FSBI VIMS, 2011. 50 p. (in Russian).
38. Smirnova E.V., Zarubina O.V. Opredelenie makro- i mikroelementov v biologicheskikh standartnykh obraztsakh rastitel'nogo i zhivotnogo proiskhozhdeniia metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi [Determination of major and trace elements in biological certified reference materials of plant and animal origin by inductively coupled mass-spectrometry]. *Standartnye obraztsy* [Reference materials], 2014, no. 3, p. 45-57 (in Russian).