

ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КЛАСТЕРА «РАСТЕНИЯ» В КОЛЛЕКЦИИ ИГХ СО РАН

© Е. В. Шабанова^а, И. Е. Васильева^а, Д. С. Таусенев^б, S. Scherbarth^с, U. Pierau^с

^аФГБУН «Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук»
(ИГХ СО РАН), г. Иркутск, Россия
ORCID 0000-0002-6444-612X, e-mail: shev@igc.irk.ru

^бООО «СимпатеК», Екатеринбург, Россия

^сSympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany

Поступила в редакцию – 30 марта 2021 г., после доработки – 12 мая 2021 г.
Принята к публикации – 20 июля 2021 г.

Четыре многоэлементных стандартных образца составляют кластер «Растения» в коллекции стандартных образцов, разработанных в ИГХ СО РАН. Это части наземных растений (лист берёзы, хвоя сосны, скошенная луговая трава) и водное растение элодея канадская (корни, стебли, листья и цветы). Растения, являющиеся чуткими индикаторами состояния окружающей среды, собраны с незагрязненных территорий Восточной Сибири (вблизи озера и на озере Байкал). Описаны отличия в способах отбора и подготовки материала. Характерные свойства этих референтных материалов, такие как гранулометрический состав (форма, размеры и распределение частиц по крупности), однородность и минимальная представительная масса пробы, стабильность порошков в условиях естественного старения – изучены в соответствии с российскими и международными требованиями с привлечением современных приборов и методов химического анализа. Элементные составы матричных растительных образцов оценены по способу межлабораторной аттестации и представлены содержаниями более 60 элементов, из которых от 23 до 41 аттестованы. Участие от 20 до 38 аккредитованных российских и зарубежных лабораторий и применение более десяти разных методов анализа обеспечили прослеживаемость результатов. Сравнение разработанных и китайских сертифицированных матричных растительных стандартных образцов продемонстрировало их согласованность. По результатам обсуждения характерных свойств четырех растительных РМ они рекомендованы для выполнения химических измерений при валидации существующих и разработке новых аналитических методик, контроля качества и оценивания прослеживаемости результатов определения широкого круга элементов в растительных материалах, а также профессионального тестирования лабораторий геоэкологических, фармацевтических и сельскохозяйственных организаций.

Ключевые слова: многоэлементные стандартные образцы растений, гранулометрический состав порошков, форма и размеры частиц, однородность и представительная масса пробы, стабильность вещества и оценка срока годности, межлабораторная аттестация, оценивание элементного состава и прослеживаемость результатов измерений

Ссылка при цитировании:

Характерные свойства стандартных образцов кластера «растения» в коллекции ИГХ СО РАН / Е. В. Шабанова [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 3. С. 45–61. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-45-61>

For citation:

Shabanova E. V., Vasil'eva I. E., Tausenev D. S., Scherbarth S., Pierau U. Features of «plants» cluster from the reference materials collection IGC SB RAS. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(3):45–61. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-45-61> (In Russ.).

FEATURES OF «PLANTS» CLUSTER FROM THE REFERENCE MATERIALS COLLECTION IGC SB RAS

© Elena V. Shabanova^a, Irina E. Vasil'eva^a, Dmitrii S. Tausenev^b,
Stefanie Scherbarth^c, Uwe Pierau^c

^aVinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia
ORCID 0000-0002-6444-612X, e-mail: shev@igc.irk.ru

^bООО «Sympatec», Ekaterinburg, Russia

^cSympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany

Received – 30 March, 2021. Revised – 12 May, 2021.

Accepted for publication – 20 July, 2021.

*Four multielement reference materials compile the «Plants» cluster in the developed by IGC SB RAS collection. These are part of terrestrial plants (birch leaf, pine needles, mown meadow grass) and the aquatic plant *Elodea canadensis* (roots, stems, leaves and flowers). Plants that are sensitive indicators of the state of the environment are collected from unpolluted territories of Eastern Siberia (near and on Lake Baikal). The paper discusses differences in methods of selection and preparation of the material. Such features of these reference materials as granulometric composition (shape, size, particle size distribution), homogeneity and minimum representative mass of the sample, stability of powders under conditions of natural aging were studied in accordance with Russian and international requirements with the use of modern devices and methods of chemical analysis. The elemental compositions of matrix plant samples were evaluated according to the method of interlaboratory certification and are represented by the contents of more than 60 elements, of which 23 to 41 are certified. The participation of 20 to 38 accredited Russian and foreign laboratories and the use of more than ten different methods of analysis ensured the traceability of the results. The comparison of the developed and Chinese certified matrix plant reference samples demonstrated their consistency. Based on the results of the discussion of the characteristic properties of four plant PM, they are recommended for performing chemical measurements during the validation of existing and development of new analytical methods, quality control and evaluation of the traceability of the results of determining a wide range of elements in plant materials, as well as professional testing of laboratories of geo-ecological, pharmaceutical and agricultural organisations.*

Keywords: multielement reference materials of plants, granulometric composition of powders, form and size of particles, homogeneity and representative mass of sample, stability of substance and estimation of validity period, interlaboratory certification, elemental composition estimation and measurement results traceability

Введение

Видовое разнообразие растений огромно, но список существующих многоэлементных матричных растительных СО в России весьма скромнен. Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (Россия) более 40 лет занимается созданием и развитием коллекции стандартных образцов. В настоящее время коллекция включает многоэлементные стандартные образцы состава природных и техногенных сред, в которых аттестованы и рекомендованы содержания от 5 до 70 элементов

и компонентов [1]. Она ориентирована на обеспечение единства измерений в геоанализе и является необходимым звеном в междисциплинарном изучении фундаментальных связей между природными объектами, а также при проведении исследований по оценке состояния окружающей среды. Раздел коллекции «Стандартные образцы биологических материалов» включает кластер «Растения». Он представлен тремя сертифицированными стандартными образцами (ССО), аттестованными в 2007 г., и одним референтным материалом, представленным в 2018 г. [2]:



1. СО состава листа берёзы (ЛБ-1) ГСО 8923–2007 / СО КООМЕТ 0067–2008-RU (*Birch leaf* – LB-1).

2. СО состава травосмеси (Тр-1) ГСО 8922–2007 / СО КООМЕТ 0066–2008-RU (*Mixture of meadow herbs* – Tr-1).

3. СО состава элодеи канадской (ЭК-1) ГСО 8921–2007 / СО КООМЕТ 0065–2009-RU (*Canadian pond weed* – EK-1).

4. РМ состава хвои сосны сибирской (ХСС-1) (*Pinus Sylvestris* – HSS-1).

Разработанные референтные материалы предназначены для верификации аналитических методик, обеспечения правильности и прослеживаемости результатов определения химических элементов в растениях разными аналитическими методами при выполнении геохимических и экологических исследовательских проектов. Перечисленные растения являются чувствительными индикаторами загрязнения природных наземных и водных экосистем. Выбор растений для создания СО был основан на таких видовых особенностях растений, как: способность быстрого изменения элементного состава при загрязнении окружающей среды; широкий ареал произрастания; возможность отбора биомассы, достаточной для приготовления СО. Сбор материала для СО проводили на территориях с минимальной антропогенной нагрузкой. Особенностью разработанных референтных материалов кластера «Растения» является достаточно полная характеристика элементного состава – 63–68 химических элементов. Число аттестованных элементов в разных образцах варьирует от 32 до 41, рекомендуемых – 2–16, информационных – 6–34.

Цель настоящей статьи заключается в сопоставлении элементного состава и некоторых свойств СО из кластера «Растения» коллекции ИГХ СО РАН, а также в оценке прослеживаемости этих образцов к СО растительного происхождения других производителей.

Материалы и методы

Стандартным образцом является «материал, достаточно однородный и стабильный в отношении одного или нескольких заданных свойств, который, как было установлено, пригоден для использования по назначению в процессе измерения» («Material, sufficiently homogeneous and stable concerning one or more specified properties, which has been established to be fit for its intended use in a measurement process») [3]. Важно знать и учитывать конкретные свойства вещества СО, для которого одно или несколько заданных свойств охарактеризованы метрологически обоснованной процедурой, указаны в сертификате СО,

обеспечивая значение указанного свойства, связанную с ним неопределенность и заявление о метрологической прослеживаемости.

При изготовлении матричных растительных СО необходимо учитывать такие особенности, как разная структура и твердость стеблей, листьев и других органов растений, а также нестабильность органического вещества из-за деградации при длительном хранении. При измельчении и хранении вещества эти свойства влияют на форму, размеры и распределение по крупности частиц порошков СО, и, как следствие, на однородность референтного материала, величину представительной аналитической массы и срок годности вещества. Разработка матричных растительных референтных материалов кластера «Растения» опиралась на нормативные документы для характеристики, оценки однородности и стабильности вещества [4–7]. Однако, как отмечено в работе [8], процедуры отбора, приготовления материала и статистической обработки данных, полученных разными методами и методиками анализа, были связаны со специфическими свойствами матрицы и уровня аналитов в каждом СО и потребовали применения нестандартных технологических приемов и научных исследований.

Отбор и подготовка материалов стандартных образцов

Отбор необходимой массы растительного материала для каждого из стандартных образцов кластера «Растения» из коллекции ИГХ СО РАН проводили в разные годы.

Берёзовая роща на окраине г. Иркутска вдали от активно используемых автомобильных дорог в период массового листопада стала местом отбора материала для ГСО ЛБ-1. В сухую солнечную погоду осенью 1993 г. верхний слой опавших листьев берёзы был собран в чистые брезентовые мешки и досушен на воздухе в лаборатории при комнатной температуре (22 ± 1 °С).

Исходным природным материалом для ГСО Тр-1 была луговая травосмесь, скошенная летом 1995 г. на естественном лугу вблизи д. Хомутово (Иркутская область). Материал был переработан в гранулированную травяную муку на автоматизированной мельнице «Травяны» (РФ), расфасован в крафт-мешки и перевезён в лабораторию.

Образцы водорослей элодеи канадской были отобраны в южной части залива Мухор (Малое море, оз. Байкал) в летние периоды 1999, 2001 и 2002 гг. Сбор проводили с надувной лодки. Собранные водоросли отсортировывали от других водных растений, отмывали

от минеральных примесей, раскладывали на брезенте и сушили на воздухе в затенённых условиях.

Материал референтного образца ХСС-1 приготовлен из хвои сосны сибирской. Иглы отрезаны от их смолистого основания с ветвей сосен разного возраста в сосновых борах Байкальского региона, включая остров Ольхон (Иркутская обл.) и Тункинскую долину (Бурятия), в летние периоды 2005–2008 годов. Материал сушили на воздухе в проветриваемом помещении лаборатории в затенённых условиях.

Способ приготовления материала СО влияет на его сохранность (без деградации) для применения RMs в течение длительного периода времени, поэтому воздушно-сухой материал всех образцов дополнительно сушили в сушильном шкафу при температуре около 70 °С. Стерилизацию радиационным облучением исходного или гомогенизированного материала не проводили. Материал ЛБ-1 и ЭК-1 измельчали до фрагментов ≤ 1 мм с помощью резака и дотирали в шаровой мельнице МЭК-50 (Германия) с фарфоровой гарнитурой до размеров частиц менее 0,14 мм. Гранулы Тр-1 и иглы сосны, нарезанные на фрагменты менее 1 мм на режущей мельнице «Пульверизетте 15» (Fritsch, Германия), доизмельчали на шаровой мельнице МБЛ-50 со стальной гарнитурой (Россия). Измельченное вещество просеивали через капроновое сито (ячейка 0,14 мм) и гомогенизировали на вращающемся столе-смесителе в течение 10–15 циклов. Вещество выдерживали несколько суток и фасовали в полиэтиленовые банки емкостью 50, 100 и 150 см³.

Гранулометрический состав порошков: форма, размеры и распределение частиц по крупности

Первоначальная оценка гранулометрического состава трёх порошков образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 выполнена при сухом ситовании на стандартном наборе из пяти сит фирмы «Fritsch» (Германия) при дополнительном отсосе воздуха маломощным бытовым пылесосом. Гранулометрический состав материала ХСС-1 оценивали сухим ситованием с помощью набора сит марки «Retsch» (Германия) с размерами ячеек от 0,16 до 0,04 мм при продавливании порошка пластиковой щеткой. Сложности ситования обусловлены волокнистой структурой растительных материалов, электростатическим слипанием частиц при воздушно-сухом способе ситования, невозможностью использовать рассев в водной среде из-за набухания частиц. Поэтому распределение порошков по крупности, формы и размеры частиц четырёх СО дополнительно были исследованы на динамическом анализаторе

изображений Sympatec QICPIC (оптический диапазон М7–4.2...2888/8665 мкм) с модулем воздушного диспергирования RODOS/L (Sympatec GmbH, Германия). Чтобы снизить влияние статистической ошибки, образцы были разделены на равные порции с помощью карусельного делителя. Система Sympatec QICPIC & RODOS/L основана на физическом принципе динамического анализа изображений, который позволяет измерять распределение частиц по размеру и форме, а также характеризовать форму отдельных частиц по заданным параметрам формы. Распределения по размерам частиц выполнены с использованием вариантов расчета по площади эквивалентного круга и диаметру Ферета (минимальному/максимальному). Построены диаграммы распределений коэффициента формы для соотношения сторон и сферичности (по размеру частиц и в совокупности), дающие представление о распределении по формам материала образца.

Для каждого СО измерения выполнены из трёх (порций) банок. Было исследовано по 4,80 г ($3 \times 1,60$ г) массы порошка из каждой банки при давлении 0,2 бар во время диспергирования. Помимо распределения частиц по размерам, описание форм частиц дано несколькими способами. Диаграммы распределений коэффициента формы для соотношения сторон и сферичности (по размеру частиц и в совокупности) дают представление о распределении и форме частиц индивидуальных порошков.

Однородность растительных материалов

Оценка однородности каждого образца проведена по схеме однофакторного дисперсионного анализа для 20 случайно отобранных банок (20×3) согласно [4, 7] в лабораториях Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Экспериментальные данные для оценивания однородности образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 были получены с использованием методики рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Измерения выполнены на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, Германия) для навески 1 г. Оценка погрешности от неоднородности рассчитывалась по относительным интенсивностям спектральных линий 8, 15 и 16 элементов, соответственно. Однородность порошка ХСС-1 исследована методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии для 15 элементов из навески 0,5 г. Интенсивности спектральных линий 25 элементов также измерены на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, USA) после автоклавного кислотного разложения навесок 0,15 и 0,1 г. Для

оценивания погрешности от неоднородности элементов, для которых изменения интенсивности выполнить не удалось вследствие малых содержаний элементов, приписывали максимальное значение этой характеристики, установленное для элемента-индикатора.

Характеристика растительных материалов

Для аттестации большого числа аналитов в СО растительных материалов была выбрана стратегия межлабораторного эксперимента [4–7]. Определение химических элементов, которые могут быть аттестованы в веществе, выполняли, используя как первичные методы анализа – гравиметрия (ГМ), титриметрия (ТМ), инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), так и атомно-спектральные методы, которым необходима градуировка по СО адекватного состава, такие как: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), с дуговым разрядом (АЭС-ДР), лазером (ЛИЭС), пламенем (ПАЭС); атомно-абсорбционной спектрометрия в пламенном и электротермическом вариантах (ПААС и ЭТ-ААС); масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП); рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС); спектрофотометрия (СФМ); инфракрасная спектрометрия (ИКС). Аттестованные массовые доли элементов в матричных растительных СО установлены по результатам 10–12 аналитических методов с разными химическими и физическими основами при использовании различных способов переведения проб в раствор.

Прослеживаемость полученных в рамках межлабораторного эксперимента результатов измерений, к единице СИ [7] реализована посредством участия компетентных, в том числе аккредитованных на соответствие ГОСТ ИСО/МЭК 17025 [9], более 20 испытательных лабораторий России и мира, которые использовали при выполнении анализа поверенные средства измерений. Для контроля точности результатов измерений использовали стандартные образцы, имеющие установленную метрологическую прослеживаемость.

Стабильность матричных стандартных образцов растительного происхождения

Для обоснования срока годности материалов применён способ, который предусматривает установление зависимости изменения величины аттестованного значения от времени в условиях естественного старения [10]. Первоначальные исследования стабильности матричных растительных СО ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1, выполненные с 2002 по 2007 гг. для ограниченного числа

химических элементов, гарантировали 5-летний срок годности. Аналогичные исследования 2008–2013 гг. подтвердили стабильность СО в течение 10 лет при их хранении в помещении при комнатной температуре.

Корректировка срока годности растительных СО была выполнена по результатам контроля качества измерений разными методами химического анализа в 22 аккредитованных испытательных лабораториях России, Испании, Белоруссии, Казахстана, Монголии за период 2008–2017 гг. Межлабораторный эксперимент (МЛЭ) по изучению стабильности вещества был спланирован согласно [4, 10] и выполнен с привлечением методов АЭС-ИСП, ПАЭС, АЭС-ДР, ЛИЭС; ПААС и ЭТ-ААС; МС-ИСП; РФС; ГМ; СФМ. Наибольшее количество экспериментальных данных было получено с использованием многоэлементных методик анализа (АЭС-ИСП, МС-ИСП, РФС). Перед объединением в общую выборку результатов, полученных различными методами, оценивали их однородности и исключали несогласующиеся данные. Исходя из минимального числа измерений, требуемых для оценки стабильности материала СО, за промежуток времени между измерениями был принят один год. Если содержание элемента было определено несколько раз в течение какого-либо года, то полученные в течение каждого года результаты определений усреднялись [10]. Было изучено изменение содержания 35 химических элементов в материале ЭК-1, 38 – в Тр-1 и 40 – в ЛБ-1. Расчёты, выполненные по измеренным содержаниям аттестованных элементов, показали статистическую незначимость зависимости погрешности измерений от времени хранения материала. Растительные референтные материалы, приготовленные описанным выше способом при хранении в лаборатории при комнатной температуре, можно использовать по целевому назначению 20 и более лет. Для элементов, содержания которых в СО установлены ориентировочно, экспериментальные данные не были предоставлены. Поэтому использовали только литературные данные о природной стабильности соответствующих биологических соединений. Данный вывод распространён на стабильность вещества ХСС-1, так как оно приготовлено способом аналогичным для трёх матричных СО. В настоящее время наблюдения за стабильностью стандартных образцов кластера «Растения» продолжаются.

Результаты и обсуждения

Форма и распределение частиц по размерам, гранулометрический состав

Количественный элементный состав и однородность распределения каждого элемента в исходном

и приготовленном веществе СО индивидуальны. Они отражают такие особенности исходного вещества – кандидата в РМ – как видовая принадлежность растения; структура органов растения, которые отобраны для РМ; состав почвы и климатические условия произрастания; цикл развития растения; время сбора материала для СО, способы приготовления материала и т. д. Каждый элемент нередко представлен несколькими элементо-органическими соединениями, которые неравномерно распределены между органами или тканями растения. Если при измельчении и гомогенизации однородность распределения в некоторой массе порошка не будет достигнута, это приведёт к увеличению погрешности единичного результата анализа и в целом увеличению неопределённости (погрешности) аттестованного значения.

Исследования порошков растительных материалов на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе Phenom-ProX (В. V. Phenom-World, Нидерланды) показали большое разнообразие присутствующих условно сферических и несферических частиц разных размеров (рис. 1). С помощью динамического анализа изображений появилась возможность контролировать число частиц реальной формы. Сравнение оценок гранулометрического состава растительных материалов, полученных ситованием и с использованием динамического анализатора изображений Sympatec QICPIC & RODOS/L, указывает на существенное отличие распределений, полученных при принудительном их проталкивании через ячейки сита или всасывании порошка воздушной струёй в измерительный канал (табл. 1).

Аналитической системой Sympatec QICPIC & RODOS/L в разных образцах растений на 1 г вещества было установлено от 8069830 до 24120270 частиц. Во всех образцах наблюдаются как сферические, так и вытянутые частицы разной формы (рис. 2). Оценивание формы, размеров и распределения частиц в материалах СО ЛБ-1, Тр-1 и ХСС-1 показало уменьшение сферичности (отношение периметра

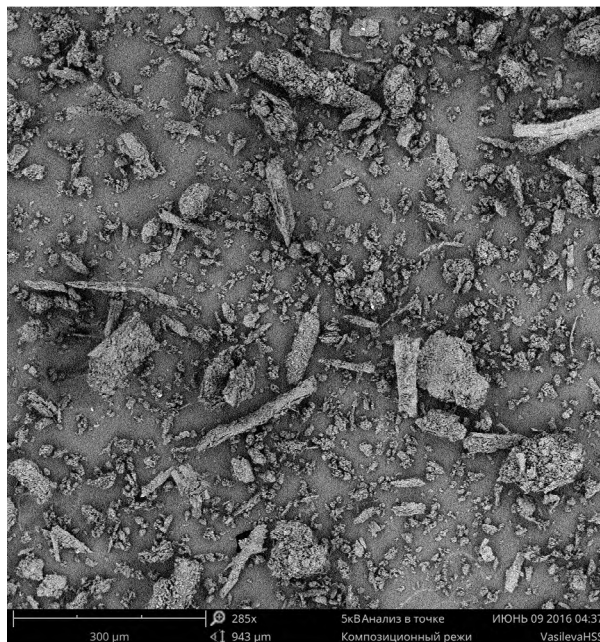


Рис. 1. Изображение порошка хвои сосны сибирской
Fig. 1. Image of powder of needles of Siberian pine

Таблица 1. Результаты гранулометрического анализа порошков растительных РМ
Table 1. Results of granulometric analysis of plant RM powders

Фракция, мкм	Массовая доля фракции, %							
	ЛБ-1		Тр-1		ЭК-1		ХСС-1	
	Ситование	QICPIC/RODOS/L	Ситование	QICPIC/RODOS/L	Ситование	QICPIC/RODOS/L	Ситование	QICPIC/RODOS/L
< 25	30,6	13,89	13,84	24,75	37,7	8,1	39,4	14,14
25–40	17,38	13,32	10,91	20,03	10,4	7,93		11,94
40–63	30,18	20,19	59,71	24,77	17,7	14,27	27,6	20,53
63–80	10,02	18,87	12,53	17,41	10,7	20,93	17,4	24,76
80–100	6,6	8,17	1,61	5,31	11,8	12,57	11,3	10,88
100–125	2,45	7,18	0,8	3,012	10,1	13,11		8,49
125–140	2,77	5,97	0,6	2,708	1,6	11,85	4,25	5,11
> 140	–	12,41	–	2,01	–	11,24		4,15

эквивалентной окружности к реальному периметру) частиц органического вещества при увеличении их размера. Сферичность уменьшается с увеличением размера частиц, за исключением образца ЭК-1, для которого крупные частицы характеризуются возрастающим значением этого показателя. Для всех СО характерна тенденция уменьшения соотношения сторон с увеличением размера частиц, т. е. для более крупных частиц наблюдается их «вытягивание».

Сравнение степени измола четырех РМ указывает на широкий интервал размеров частиц, характерный для всех порошков (рис. 3). Порошок Тр-1 представлен наиболее мелкими частицами (средний размер 20–30 мкм), а порошок ЭК-1 – наиболее крупными частицами (80–110 мкм). Для ХСС этот показатель составил 50–80 мкм, для ЛБ-1 – 20–30 мкм. Самые большие вариации размеров частиц наблюдаются в порошке ЛБ-1, именно для него характерна наибольшая доля частиц размером 100–500 мкм.

Полученные результаты указывают, что примененный способ измельчения растений позволил приготовить вполне однородные материалы, и небольшие массы таких порошков, отбираемые на анализ, могут показать хорошую воспроизводимость повторных измерений при условии, что никакие систематические ошибки не препятствуют количественному измерению содержания. В то же время повторные измерения гранулометрического состава растительных материалов показали присутствие в порошке изменяющегося числа крупных частиц, поэтому аналитическая навеска должна быть больше чем представительная масса.

Важно отметить, что благодаря использованию динамического анализатора изображений появилась возможность подбирать к исследуемым пробам растений порошки референтных материалов, близкие не только по химическому составу, но по структуре и размерам. Несомненно, что расчеты распределения частиц по размерам с использованием динамического анализатора изображений Sympatec QICPIC & RODOS/L более реалистичны, чем данные принудительного ситования, т. к. анализ формы частиц учитывает их разные проекции в движении.

Однородность вещества и представительная аналитическая навеска

Массы аналитических навесок для разных методов варьируются существенно и зависят от принципа, лежащего в основе метода, и количества элемента, однородно распределенного в исследуемой пробе. Многие современные методы оперируют аналитическими

навесками массой 0,05–0,1 г. Результат определения элемента будет надежным, если масса представительной пробы этого элемента в испытуемом РМ равна или меньше аналитической навески, например, 0,1 г. В противном случае погрешность измерения увеличивается непредсказуемо. Поэтому оценивание гранулометрического состава и степени однородности распределения элементов в референтных материалах являются обязательной процедурой при установлении аттестованного содержания и его неопределенности (погрешности) [7].

Прямые методы анализа твердых веществ без предварительного разложения матрицы более чувствительны к неоднородности распределения элементов в веществе, чем аналитические методы использующие растворы образцов [11, 12]. Для методов с предварительной деструкцией вещества, таких как, например, АЭС-ИСП или ААС, нередко анализируемая масса СО растительного происхождения ограничена объемами ёмкостей, в которых происходит переведение проб в раствор. Тем не менее разложение порошковых образцов более 100 мг обычно приводит к однородному раствору, из которого могут быть взяты аликвоты для анализа, практически идентичные по составу, что обеспечивает высокую точность и повторяемость измерений [12]. Для неразрушающих методов, таких как, например, РФС или ИНАА, такая оценка представительной навески может оказаться заниженной. Поэтому экспериментальную оценку однородности для масс 0,1 и 0,5 г рассчитывали по данным АЭС-ИСП и РФС, соответственно. В табл. 2 показаны результаты оценки однородности распределения элементов в РМ ХСС-1 для этих методов анализов, где I – измеренная интенсивность аналитической линии элемента; S_n и V_n – погрешность неоднородности и коэффициент вариации элемента; γ_n – показатель выполнения критерия «ничтожной погрешности», w_d – минимальная представительная масса, требуемая для конкретного определения содержания аналита [13, 14]. Экспериментально показано, что аналитическая навеска 0,50 г однозначно будет представительной для всех элементов и при использовании любых аналитических методов (методик). Представительная масса 0,1 г может быть использована при определении всех протестированных элементов, кроме марганца. При использовании деструктивных методов, если аналитическая навеска будет менее 0,270 г, неоднородность вещества увеличит погрешность (неопределенность) определения марганца. Аналогичные расчёты представительной навески по данным метода АЭС-ИСП для ГСО ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 показали возможность снижения аналитической навески до 0,10 г для всех элементов, кроме железа в ЛБ-1

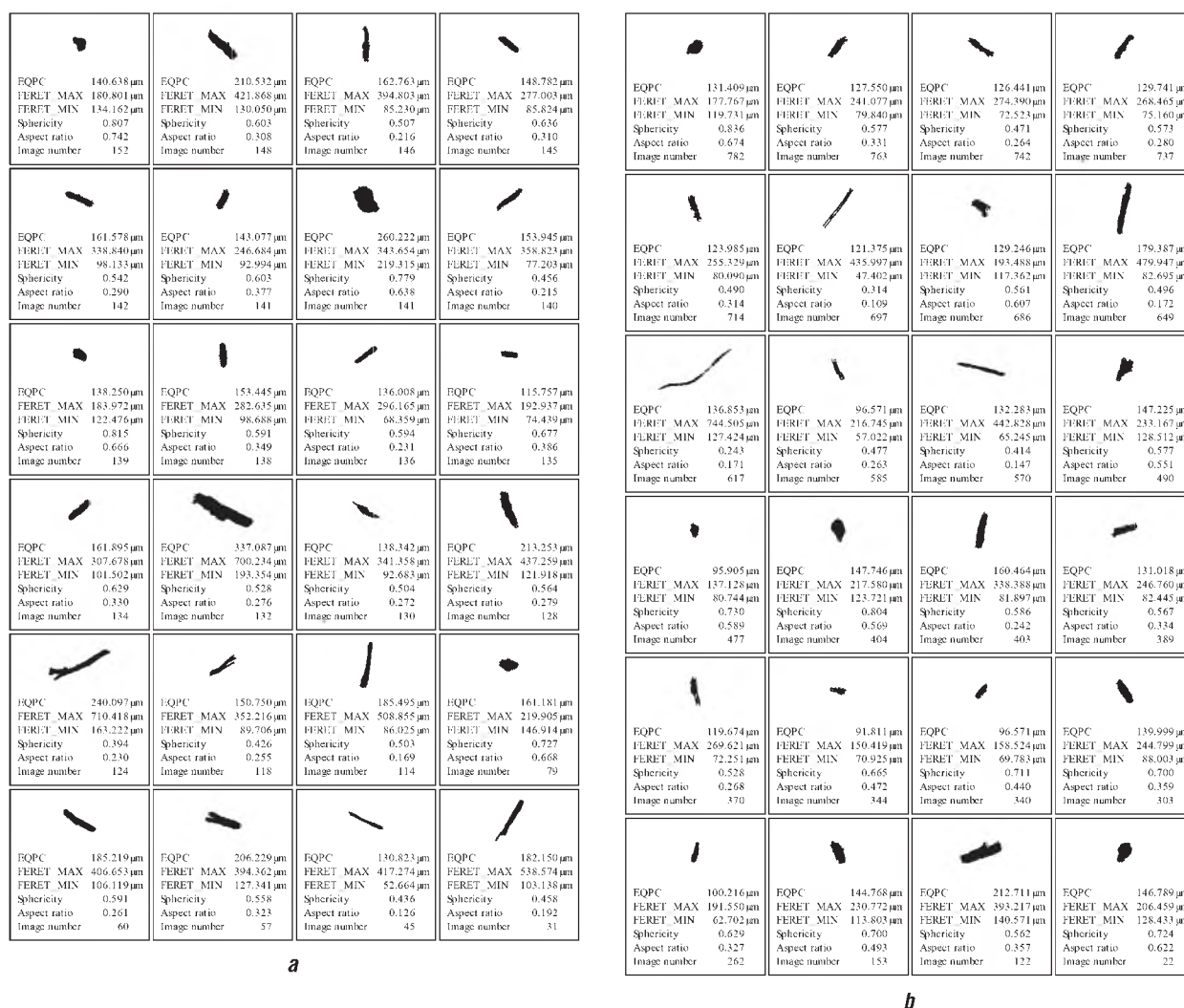


Рис. 2. Изображения некоторых характерных частиц из порошков СО: а) – ЛБ-1, б) – Тр-1; в) – ЭК-1 и д) – хвои сосны сибирской (анализатор Sympatec QICPIC & RODOS/L, Германия)

и кальция в ЭК-1, если метод анализ предусматривает переводение вещества в раствор.

Элементный состав растительных стандартных образцов

Аттестованные значения и погрешности аттестованных значений в растительных матричных референтных материалах были установлены способом межлабораторного эксперимента. В связи с высокими содержаниями органических соединений в каждом образце были охарактеризованы содержания кислорода, углерода, водорода, азота и указано их суммарное количество (табл. 3). При выполнении анализа было рекомендовано оперировать представительными массами.

В аттестационных исследованиях ЛБ-1 приняли участие 38 аналитических лабораторий (24 российских и 14 зарубежных) и выполнили измерения с применением 13 методов, основанных на разных физических и химических принципах. В межлабораторной аттестации Тр-1 использованы результаты 36 лабораторий (23 российских и 13 зарубежных) с применением 11 разных методов, ЭК-1–23 лабораторий (12 российских и 11 зарубежных) с применением 10 методов. Результаты для аттестации ХСС-1 по разным элементам представили от 3 до 20 российских и зарубежных лабораторий, выполненные 10 методами. Основное количество результатов было получено с использованием методов РФС, АЭС и МС-ИСП. Для оценки стабильности

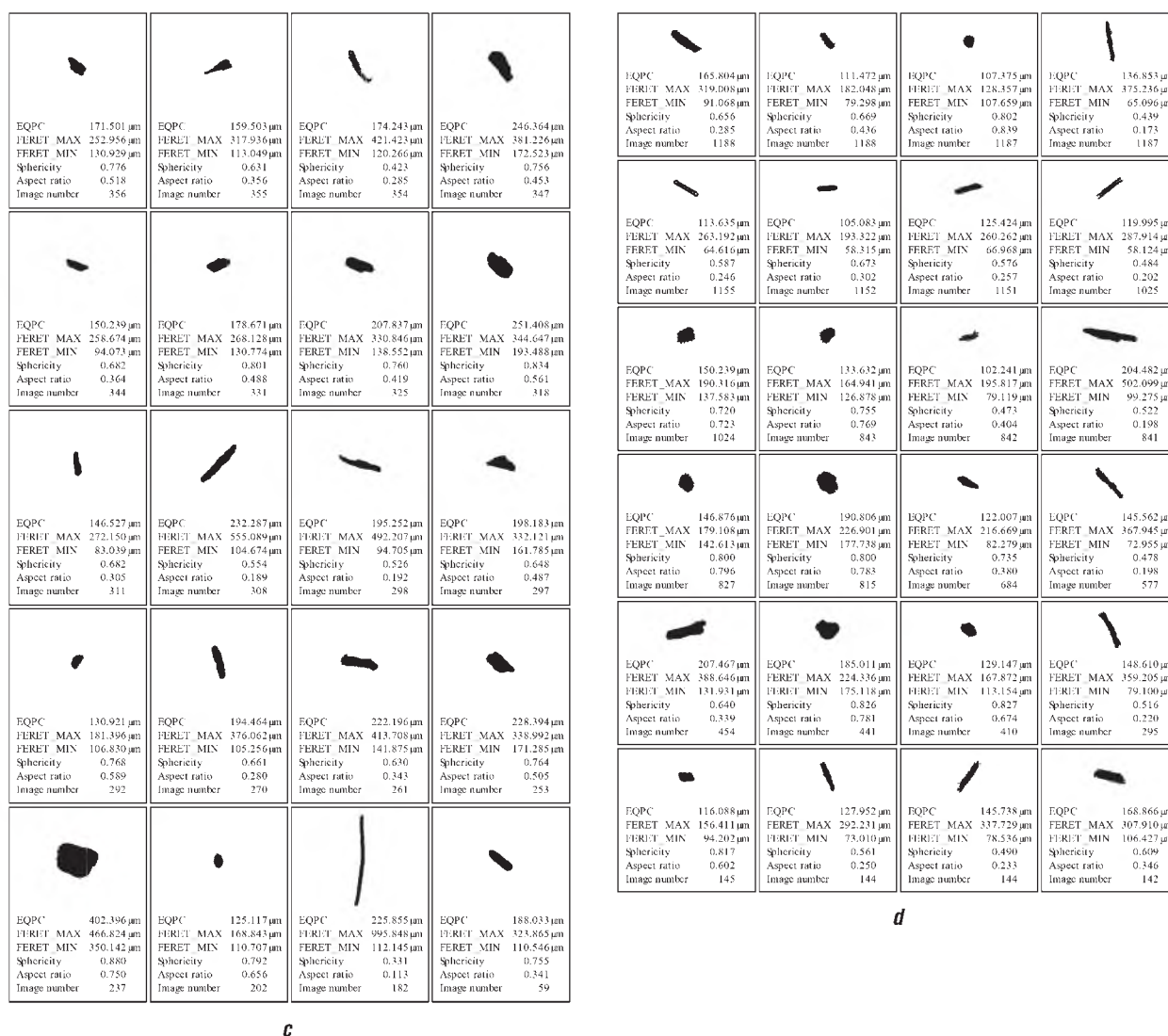


Fig. 2. Images of characteristic particles from RM powders: a) – LB-1, b) – Tr-1; c) – EK-1 and d) – Siberian pine needles (Sympatec QICPIC & RODOS/L analyzer, Germany)

материала ХСС были использованы только три метода АЭС-ИСП, МС-ИСП и РФС. Погрешность от стабильности (в течение 20 лет) не учитывали в погрешности аттестации СО. Расчеты средних содержаний элементов выполнены по ГОСТ 8.532-2002 и ISO Guide 35:2015. Установленные аттестованные характеристики содержания аналитов (А) соответствуют следующим требованиям ГОСТ 8.532-2002: N – количество результатов в выборке должно быть не менее 10; Δ_A – погрешность аттестованного значения должна быть меньше допустимой погрешности, установленной в техническом задании в соответствии с требованиями РМГ 76 и ОСТов Министерства природных ресурсов и экологии [15, 16, 17]. Однако ряд элементов из-за их

малых содержаний и недостаточного числа результатов не удалось надёжно оценить, поэтому для них указаны только информационные значения (табл. 4). Таким образом, в матричных СО из кластера «Растения» охарактеризованы содержания 64–66 элементов.

Достоверность аттестованных содержаний элементов в СО ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 подтверждена при проведении слитительных испытаний с четырьмя CRM-состава листьев и ветвей кустарников, листьев тополя и чая GWB07602–07605 GSV-1÷4, которые были разработаны для обеспечения согласованности аналитических данных различных аналитических методов при выполнении «National-scale geochemical mapping project in China» [18]. В работе [19] мы предложили и подробно

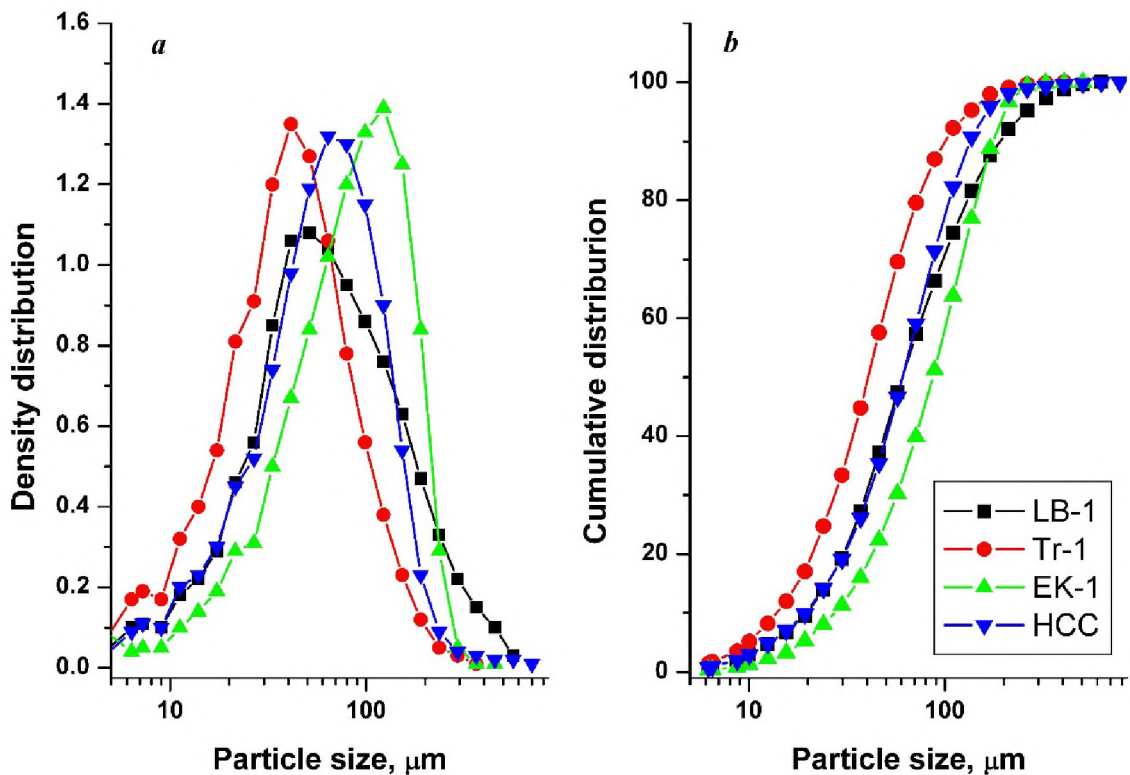


Рис. 3. Кривые интегрального и дифференциального распределений по размерам частиц
 Fig. 3. Curves of integral and differential particle size distributions

Таблица 2. Результаты оценки однородности вещества ХСС-1
 Table 2. Results of HSS-1 substance homogeneity estimation

Аналит	АЭС-ИСП					РФА				
	m=0.1 г					m=0.5 г				
	I	S _н , %	V _н , %	γ _н	w _д ≥(г)	I	S _н , %	V _н , %	γ _н	w _д ≥(г)
Si	0,14	0,031	0,22	<	0,100	0,61	0.0034	0.006	<	0.5
Al	0,015	0,00	0,13	<	0,100	0,25	0.0008	0.003	<	0.5
Mg	0,12	0,02	0,13	<	0,100	1,2	0.0056	0.005	<	0.5
Ca	0,31	0,05	0,16	<	0,100	31	0.099	0.003	<	0.5
Fe	0,036	0,01	0,15	<	0,100	21	0.067	0.003	<	0.5
Na	0,006	0,0019	0,31	<	0,100	Не определяли				
K	0,39	0,02	0,044	<	0,100	31	0.101	0.003	<	0.5
S	0,10	0,0021	0,020	<	0,100	4,6	0.0069	0.001	<	0.5
Ba	579	32	0,056	<	0,100	Не определяли				
Sr	7,2	1,37	0,19	<	0,100	1,8	0.012	0.007	<	0.5

Окончание табл. 2
End of Table 2

Аналит	АЭС-ИСП					РФА				
	m=0.1 г					m=0.5 г				
	I	Sn, %	Vn, %	γ_n	$w_d \geq (r)$	I	Sn, %	Vn, %	γ_n	$w_d \geq (r)$
Li	0,28	0,02	0,054	<	0,100	Не определяли				
P	0,15	0,01	0,048	<	0,100	1,6	0.0057	0.004	<	0.5
B	23	1,42	0,060	<	0,100	Не определяли				
Mn	175	20	0,11	>	0,270	4,9	0.019	0.004	<	0.5
Ti	8,5	1,02	0,12	<	0,100	0,88	0.029	0.032	<	0.5
Ni	1,9	0,09	0,045	<	0,100	0,25	0.0067	0.027	<	0.5
Co	20	1,47	0,074	<	0,100	Не определяли				
V	0,26	0,02	0,076	<	0,100	Не определяли				
Cr	3,0	0,35	0,12	<	0,100	0,16	0.0004	0.002	<	0.5
Sn	0,22	0,02	0,092	<	0,100	Не определяли				
Pb	0,4	0,06	0,14	<	0,100	Не определяли				
Cu	4,2	0,47	0,11	<	0,100	1,4	0.013	0.009	<	0.5
Zn	39	2,6	0,067	<	0,100	5,4	0.032	0.006	<	0.5
Cd	0,051	0,00	0,074	<	0,100	Не определяли				
Se	0,48	0,09	0,20	<	0,100	Не определяли				

Таблица 3. Макроэлементный состав вещества СО кластера «Растения»
Table 3. Macroelement composition of the substance from the cluster «Plants»

Образец	Массовая доля, %				
	C _{общ}	N	O	H	Σ
ЛБ-1	48,0	1,7	40,0	6,4	96,1
Тр-1	42,4	2,2	47,7	6,2	98,5
ЭК-1	35,5	2,3	52,1	5,4	95,3
ХСС-1	49,8	1,4	40,4	6,6	98,2

описали многомерную оценку степени согласованности ССО, основой которой является приём «стебель с листьями», рекомендованный Тьюки Дж. [20] для выполнения многомерного статистического анализа данных. Исследование продемонстрировало согласованность российских и китайских ССО. В настоящее время три ГСО из кластера «Растения» применяют для

валидации методик и контроля качества результатов анализа объектов растительного происхождения различными методами [21, 22].

Заключение

Кластер «Растения» в коллекции ИГХ СО РАН представлен четырьмя стандартными образцами:

Таблица 4. Содержания неорганических элементов в веществе растительных СО
 Table 4. The content of inorganic elements in the substance of plant RMs

Element	Ед. изм.	ЛБ-1		Тр-1		ЭК-1		ХСС-1	
		A	±Δ	A	±Δ	A	±Δ	A	±Δ
Al	%	0,083	0,01	0,037	0,005	0,099	0,012	0,019	0,003
Ca	%	1,6	0,09	0,67	0,03	2,8	0,17	0,42	0,02
Cl	%	0,045	0,009	0,36	0,04	0,52	0,06	0,037	–
Fe	%	0,073	0,007	0,097	0,005	0,26	0,01	0,047	0,006
K	%	0,71	0,04	1,38	0,03	3,22	0,16	0,46	0,03
Mg	%	0,44	0,03	0,24	0,02	0,32	0,02	0,12	0,02
Na	%	0,018	0,003	0,075	0,006	0,68	0,05	0,0044	0,0004
P	%	0,154	0,006	0,22	0,01	0,24	0,03	0,14	0,02
S	%	0,10	0,02	0,18	0,02	0,34	0,05	0,091	0,010
Si	%	0,4	0,07	0,55	0,04	1,1	0,2	0,11	0,04
Ag	мг/кг					0,017	–	0,024	–
As	мг/кг	0,23	0,03	0,16	0,02	0,76	0,12	0,2	–
B	мг/кг	0,005	0,001	11,2	1,2	33	10	13	3
Ba	мг/кг	0,023	0,002	16,1	1,2	78	7	4,8	0,4
Be	мг/кг	0,05	–	0,014	–	0,07	–	0,01	–
Bi	мг/кг					0,023	–	0,0045	–
Br	мг/кг	3,2	0,4	9	1	32,6	2	1,2	–
Cd	мг/кг	0,16	0,03	0,051	0,011	0,1	0,02	0,036	–
Ce	мг/кг	1,5	0,12	0,5	0,05	3,4	0,3	0,17	0,01
Co	мг/кг	0,79	0,06	0,22	0,02	1,5	0,1	0,17	0,02
Cr	мг/кг	4,3	0,7	5,5	0,4	5,1	0,5	3,6	0,3
Cs	мг/кг	0,085	0,008	0,058	0,008	0,108	0,008	0,019	0,003
Cu	мг/кг	7,3	0,6	6,3	0,6	11,2	0,4	3,8	0,2
Dy	мг/кг	0,12	0,01	0,04	–	0,36	0,13	0,013	–
Er	мг/кг	0,07	0,01	0,017	–	0,13	0,02	0,0071	–
Eu	мг/кг	0,026	0,005	0,0095	0,0014	0,047	0,008	0,0029	–
Ga	мг/кг	0,48	0,08	0,16	0,02	0,4	–	0,085	–
Gd	мг/кг	0,15	0,04	0,05	–	0,35	0,08	0,016	–
Ge	мг/кг	0,09	0,02	0,04	–	0,07	–	0,013	–

Продолжение табл. 4
Continuation of Tabl. 4

Element	Ед. изм.	ЛБ-1		Тр-1		ЭК-1		ХСС-1	
		A	±Δ	A	±Δ	A	±Δ	A	±Δ
Hf	мг/кг	0,06	0,01	0,04	0,02	0,08	–	0,01	–
Hg	мг/кг	0,037	0,006	0,015	–	0,03	–	0,018	–
Ho	мг/кг	0,026	0,003	0,007	–	0,047	0,008	0,0025	–
La	мг/кг	0,82	0,09	0,26	0,09	2,05	0,14	0,085	0,012
Li	мг/кг	0,73	0,09	0,55	0,09	1,44	0,18	0,21	0,02
Lu	мг/кг	0,011	0,001	0,0029	–	0,019	0,003	0,001	–
Mn	мг/кг	930	70	50,9	2,1	520	30	215	12
Mo	мг/кг	0,16	0,06	0,25	0,02	1,2	–	0,12	0,02
Nb	мг/кг	0,2	0,03	0,082	–			0,037	–
Nd	мг/кг	0,69	0,06	0,22	0,02	1,59	0,17	0,072	0,013
Ni	мг/кг	5,8	0,8	3,2	0,3	3,7	0,4	2	0,1
Pb	мг/кг	3,7	0,5	0,42	0,06	1,1	0,1	0,38	0,05
Pr	мг/кг	0,19	0,02	0,06	0,009	0,42	–	0,021	–
Rb	мг/кг	13,7	0,9	15,7	0,4	3,5	0,3	2,3	0,2
Sb	мг/кг	0,057	0,011	0,019	0,005	0,08	0,02	0,041	0,007
Sc	мг/кг	0,3	0,04	0,082	0,008	0,38	0,02	0,033	0,004
Se	мг/кг	0,5	–	0,0004	–	0,3	–	0,04	–
Sm	мг/кг	0,132	0,015	0,041	0,003	0,31	0,03	0,015	–
Sn	мг/кг	0,19	0,09	0,09	–	0,12	–	0,15	0,02
Sr	мг/кг	72	7	28	0,9	174	9	11	1
Ta	мг/кг	0,02	–	0,008	–	0,017	0,004	0,012	–
Tb	мг/кг	0,022	0,003	0,01	–	0,041	0,005	0,002	–
Th	мг/кг	0,22	0,03	0,055	0,005	0,4	0,03	0,025	–
Ti	мг/кг	59	12	33,3	5,3	77	14	11	3
Tl	мг/кг	0,023	0,005	0,011	0,002	0,02	–	0,0076	–
Tm	мг/кг	0,011	0,003	0,003	–	0,021	0,007	0,001	–
U	мг/кг	0,082	0,012	0,017	0,002	1,4	0,1	0,093	–
V	мг/кг	2,1	0,4	0,61	0,09	3,8	0,4	0,27	0,04
W	мг/кг	0,3	0,03	0,08	–			0,0556	–

Окончание табл. 4
End of Table 4

Element	Ед. изм.	ЛБ-1		Тр-1		ЭК-1		ХСС-1	
		A	±Δ	A	±Δ	A	±Δ	A	±Δ
Y	мг/кг	0,69	0,06	0,16	0,02	1,3	–	0,067	0,005
Yb	мг/кг	0,074	0,007	0,018	0,002	0,074	0,006	0,006	0,002
Zn	мг/кг	94	6	23,6	1,1	20,6	1,4	45	3
Zr	мг/кг	5,5	1,6	0,9	–	2,6	–	0,46	0,07

Примечание. А – аттестованное значение СО. Пустые клетки – содержание элемента неохарактеризовано, курсивом отмечены рекомендуемые и информационные характеристики.

состава листа берёзы (ЛБ-1) ГСО 8923–2007 / COOMET CRM 0067–2008-RU (*Birch leaf* – LB-1), CRM–состава травосмесь (Тр-1) ГСО 8922–2007 / COOMET CRM 0066–2008-RU (*Mixture of meadow herbs* – Tr-1), состава элодеи канадской (ЭК-1) ГСО 8921–2007 / COOMET CRM 0065–2009-RU (*Canadian pond weed* – EK-1), PM состава хвои сосны сибирской (ХСС-1) (*Pinus Sylvestris* – HSS-1). Эти растения являются чуткими индикаторами загрязнения природных наземных и водных экосистем. Сбор материала для RMs выполнен на территории с минимальной антропогенной нагрузкой.

Характерные свойства материала, такие как гранулометрический состав (форма, размеры и распределение частиц по крупности), однородность и минимальная представительная масса, стабильность порошков в условиях естественного старения изучены с привлечением современных приборов и методов химического анализа. Составы матричных растительных образцов представлены содержаниями более 60 элементов, из которых от 23 до 41 аттестованы.

Разработанные СО растений предназначены для выполнения химических измерений при валидации существующих и разработке новых методик анализа, контроля качества результатов измерений и оценивании прослеживаемости результатов, а также профессионального тестирования лабораторий геологических, сельскохозяйственных и фармацевтических организаций.

Таким образом, применение матричных растительных СО кластера «Растения» коллекции референтных

материалов ИГХ СО РАН обеспечивает точность результатов определения широкого списка элементов разными аналитическими методами. Международные растительные СО других производителей малодоступны для испытательных лабораторий России и, согласно национальному законодательству, не могут быть применены без дополнительных административных процедур.

Благодарности

Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания по Проектам IX.127.1.4. «Эколого-геохимические преобразования экосистем Восточной Сибири под воздействием природных и техногенных факторов» № 0350-2019-0005, № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле» и Договора о сотрудничестве между ИГХ СО РАН и ООО «СимпатеК».

Конфликт интересов

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на IV Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (С.-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.).

Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Medvedevskikh S., Sobina E., Kremleva O., Okrepilov M. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020. Switzerland: Springer, Cham.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред // ИГХ СО РАН [сайт]. URL: <http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/2015/Catalog.pdf>
2. Новый многоэлементный стандартный образец состава хвои сосны / Е. В. Шабанова [и др.] // В книге: Сборник тез. докл. III международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург, 11–14 сентября 2018. УНИИМ. 2018. Ч. RU. С. 185–186.
3. ISO Guide 33:2015 Reference materials. Good practice in using reference materials. Geneva: BSI. 2015.

4. ГОСТ 8.531-2002 Стандартные образцы твердых и дисперсных материалов. Способы оценивания гомогенности. М. : Стандартиформ, 2003.
5. ГОСТ 8.532-2002. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. М. : Стандартиформ, 2002.
6. ГОСТ Р 8.694-2010. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик (Руководство ИСО 35:2006). М. : Стандартиформ, 2012.
7. ГОСТ ISO Guide 35–2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М. : Стандартиформ, 2016.
8. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – Focus on food, water, soil, and sediment matrices / I. R. B. Olivares [et al.] // Trends in Analytical Chemistry. 2018. Vol. 100. № 3. P. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
9. ГОСТ ISO/IEC17025–2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М. : Стандартиформ, 2020.
10. Р 50.2.031-2003. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. М. : ИПК Издательство стандартов, 2004.
11. Гуничева Т. Н., Васильева И. Е. Изучение распределения элементов в образце стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня (Бок-2) методом РСФА // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7. № 3. С. 132–137.
12. Roszbach M., Zeiller E. Assessment of element-specific homogeneity in reference materials using microanalytical techniques // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2003. Vol. 377. № 2. P. 334–339. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2043-6>
13. Надёжность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / В. Г. Хитров [и др.]. М. : Наука; 1985. 303 с.
14. Ingamells C. O., Switzer P. A proposed sampling constant for use in geochemical analysis // Talanta. 1973. Vol. 20. № 6. P. 547–568. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(73\)80135-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(73)80135-3)
15. РМГ 76–2014. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М. : Стандартиформ, 2014.
16. МПРиЭ РФ ОСТ 41-08-265-2004. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М. : ВИМС, 2004.
17. МПРиЭ РФ ОСТ 41-08-212-2004. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М. : ВИМС, 2004.
18. Yan M., Cheng Z. Study and application of geochemical reference materials in the Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (IGGE), China // Geostandards and Geoanalytical Research. 2007. Vol. 31. № 4. P. 301–309. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2007.00133.x>
19. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Суслопарова В. Е., Манохина С. Н. Оценивание согласованности китайских и российских стандартных образцов растений по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Стандартные образцы. 2014;(3):24–32.
20. Tukey J. W. Exploratory data analysis. Exploring Data Analysis. Pearson; 1977. 712 p.
21. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 298–313. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.011>
22. Zaksas N. P. Solid sampling in analysis of various plants using two-jet plasma atomic emission spectrometry // Applied Spectroscopy. 2019. Vol. 73. № 8. P. 870–878. <https://doi.org/10.1177/0003702819845935>

REFERENCES

1. Catalogue of certified reference materials of natural and man-made media compositions from A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. Available at: http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/CATALOGUE_OF_CRMs_IGC_SB_RAS_2017.pdf
2. Shabanova E. V., Vasil'eva I. E., Zak A. A., Mustafina O. K. A new multielement reference material for composition of pine needles. In: Proceedings Third International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology». Ekaterinburg, 11–14 September 2018. UNIIM Publ., 2018, Vol. En, 146–147 pp.
3. ISO Guide 33:2015. Reference materials. Good practice in using reference materials. Geneva: BSI; 2015.
4. GOST 8.531-2002 Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment. Moscow: Standartinform; 2003. (In Russ.)
5. GOST 8.532-2002. Certified reference materials of composition of substances and materials. Interlaboratory metrological certification. Content and order of works. Moscow: Standartinform; 2002. (In Russ.)
6. GOST R8.694-2010. Standard reference materials (substances). General statistical principles of determination of metrological characteristics (MOD ISO Guide 35:2006. Reference materials – General statistical principles of certification). Moscow: Standartinform; 2012. (In Russ.)
7. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials – General and statistical principles of certification. Moscow: Standartinform; 2016. (In Russ.)
8. Olivares I. R. B., Souza G. B., Nogueira A. R. A., Toledo G. T. K., Marcki D. C. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – Focus on food, water, soil, and sediment matrices. Trends in analytical chemistry. 2018;100(3):53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>

9. GOST ISO/IEC17025–2019. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Moscow: Standartinform; 2020. (In Russ.)
10. R50.2.031-2003. Certified reference materials of composition of substances and materials. Ways of stability characteristics assessment. Moscow: Izdatelstvo Standartov; 2004. (In Russ.)
11. Gunicheva T. N., Vasileva I. E. Studying distribution of some elements in certified reference material of composition of Baikal perch muscle tissues BOK-2 by X-ray fluorescence method. *Methods and objects of chemical analysis*. 2012;7(3):132–137. (In Russ.).
12. Roszbach M., Zeiller E. Assessment of element-specific homogeneity in reference materials using microanalytical techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2003;377(2):334–339. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2043-6>
13. Khitrov V. G., Belousov G. E., Bozhevolnova N. A., Galuzina A. I., Dobronichenko V. V., Zemtsova L. S., Kopylova L. F., Semenov B. P. Reliability of rock analysis (facts, problems, solutions). Moscow: Nauka Publ.; 1985. 303 p. (In Russ.)
14. Ingamells C. O., Switzer P. A proposed sampling constant for use in geochemical analysis. *Talanta*. 1973;20(6):547–568. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(73\)80135-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(73)80135-3)
15. RMG 76–2014 Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy. Moscow: Standartinform; 2014. (In Russ.)
16. MPR&E RF OST 41-08-265-2004. Statistical control of the accuracy (correctness and precision) of the results of quantitative chemical analysis. Moscow: VIMS; 2004. (In Russ.)
17. MPR&E RF OST 41-08-212-2010. Standards of error in determining the chemical composition of mineral raw materials and classification of methods of analysis according to the accuracy of the results. Moscow: VIMS; 2004. (In Russ.)
18. Yan M., Cheng Z. Study and application of geochemical reference materials in the Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (IGGE), China. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2007;31(4):301–309. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2007.00133.x>
19. Vasilyeva I. E., Shabanova E. V., Susloparova V. E., Manokhina S. N. Assessing extent-of-equivalence of Chinese and Russian certified reference materials of plants using data of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Measurement standards. Reference materials*. 2014;(3):24–32. (In Russ.).
20. Tukey J. W. *Exploratory data analysis. Exploring Data Analysis*. Pearson; 1977. 712 p.
21. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Determination of trace elements in plants using the direct current arc atomic-emission spectrometry. *Analytics and Control*. 2019;23(3):298–313. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.011>
22. Zaksas N. P. Solid sampling in analysis of various plants using two-jet plasma atomic emission spectrometry. *Applied Spectroscopy*. 2019;73(8):870–878. <https://doi.org/10.1177/0003702819845935>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Елена Владимировна Шабанова – док. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, руководитель группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А
Researcher ID: E-4333–2013
ORCID 0000–0002–6444–612X
E-mail: shev@igc.irk.ru

Ирина Евгеньевна Васильева – док. тех. наук, главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А
e-mail: vasira@igc.irk.ru
Researcher ID: E-7873–2013
ORCID 0000–0001–6315–083X

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Elena V. Shabanova – D. Sc. (Phys. and Mat.), senior researcher, the head group of atomic emission analysis methods and reference materials in A. P. Vinogradov Institute of geochemistry, Siberian branch of Russian academy of sciences (IGC SB RAS).
1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russian Federation
Researcher ID: E-4333–2013
ORCID 0000–0002–6444–612X
E-mail: shev@igc.irk.ru

Irina E. Vasil'eva – D. Sc. (Eng.), Chief researcher, group of atomic emission analysis methods and reference materials in A. P. Vinogradov Institute of geochemistry, Siberian branch of Russian academy of sciences (IGC SB RAS).
1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russian Federation
e-mail: vasira@igc.irk.ru
Researcher ID: E-7873–2013
ORCID 0000–0001–6315–083X

Дмитрий Сергеевич Таусенев – директор представительства в РФ ООО «СимпатеК».
620142, Россия, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 51, БЦ «Саммит», оф. 505-А
e-mail: russia@sympatec.com

Dmitrii S. Tausenev – Director of Sympatec representative office in Russian Federation
51 8th Marta str., Ekaterinburg,
620142, Russian Federation
e-mail: russia@sympatec.com

Stefanie Scherbarth – заведующий лабораторией, Sympatec GmbH
38678, Германия, г. Клаусталь-Целлерфельд,
ул. Ам Пульверхаус, 1
e-mail: lab@sympatec.com

Stefanie Scherbarth – Head of laboratory, Sympatec GmbH
1 Am Pulverhaus, Clausthal-Zellerfeld,
38678, Deutschland
e-mail: lab@sympatec.com

Uwe Pierau – Руководитель лаборатории Sympatec GmbH.
38678, Германия, г. Клаусталь-Целлерфельд, ул. Ам Пуль-
верхаус, 1
e-mail: lab@sympatec.com

Uwe Pierau – Head of laboratory Sympatec GmbH.
1 Am Pulverhaus, Clausthal-Zellerfeld,
38678, Deutschland
e-mail: lab@sympatec.com