

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-11-24>

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Ирина Викторовна Николаева¹, Анна Александровна Кравченко^{1,2*},
Станислав Владиславович Палесский¹, Сергей Федорович
Нечепуренко¹, Дина Валерьевна Семенова¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3;
*e-mail: aakravchenko@igm.nsc.ru

² Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

*Статья поступила 20 февраля 2019 г. Поступила после доработки 19 марта 2019 г.
Принята к публикации 25 марта 2019 г.*

Для аттестации кандидата в стандартные образцы состава хвои сосны сибирской (ХСС-1) разработаны методики анализа, включающие разложение растительных образцов двумя разными способами (смесью кислот в микроволновой системе MARS-5 и сплавлением с метаборатом лития) и определение требуемых для аттестации элементов в полученных растворах методами масс-спектрометрии высокого разрешения и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП и АЭС-ИСП). Измерения выполнены с использованием масс-спектрометра ELEMENT в низком, среднем и высоком разрешении и атомно-эмиссионного спектрометра IRIS Advantage с применением внешних градуировок в сочетании с внутренними стандартами (In — МС-ИСП, Sc — АЭС-ИСП). Выполнение измерений в среднем и высоком разрешении масс-спектрометра позволило решить проблему спектральных наложений при анализе растительных образцов методом МС-ИСП. Продемонстрирована согласованность результатов, полученных двумя методами (МС-ИСП и АЭС-ИСП) при анализе растворов, приготовленных с применением разных методик химической подготовки. Правильность методик доказана сравнением результатов анализа трех растительных стандартных образцов — ЛБ-1 (лист березы), Тр-1 (травосмесь) и ЭК-1 (элодея канадская) — с аттестованными/рекомендованными значениями. Кандидат в стандартные образцы состава ХСС-1 проанализирован с применением разработанных методик, получены новые данные по 37 элементам методом МС-ИСП, результаты определения 17 из них подтверждены методом АЭС-ИСП, и еще один элемент (В) определен только методом АЭС-ИСП. Относительная погрешность анализа не превышает 10 % для большинства элементов. Показано, что сочетание двух методов анализа для аттестации нового образца позволяет расширить набор определяемых элементов и сократить общее время анализа.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП); атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП); пробоподготовка образцов; стандартные образцы растений.

ICP-MS AND ICP-AES ANALYSIS OF PLANT REFERENCE MATERIALS

© Irina V. Nikolaeva¹, Anna A. Kravchenko^{1,2*}, Stanislav V. Palessky¹,
Sergey F. Nechepurenko¹, Dina V. Semenova¹

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Koptuyg Av., 630090, Novosibirsk, Russia; *e-mail: aakravchenko@igm.nsc.ru

² Novosibirsk State University, 1 Pirogova st., 630090, Novosibirsk, Russia

Received February 20, 2019. Revised March 19, 2019. Accepted March 25, 2019.

Two methods — ICP-MS and ICP-AES are used for certification of the new reference material — needles of Siberian pine (NSP-1). Techniques of the analysis include decomposition of plant samples in two different ways: acid digestion in a microwave system MARS-5 and lithium metaborate fusion followed by ICP-MS and ICP-AES analysis of the solutions. Simultaneous determinations of all the elements were carried out in low, medium and high resolution using SF-mass-spectrometer ELEMENT and atomic-emission spectrometer IRIS Advantage with external calibrations and internal standards (In — ICP-MS, Sc —

ICP-AES). Middle and high resolutions of ICP mass spectrometer were used for interference corrections. Data obtained by ICP-MS and ICP-AES with different decomposition techniques are in good agreement. The ICP-MS and ICP-AES techniques have been validated by the analysis of three plant reference materials: LB-1 (leaf of a birch), Tr-1 (grass mixture) and EK-1 (Canadian pondweed). These techniques were used for the determination of 38 elements in the new reference material NSP-1. Relative standard deviations for most of the determined elements were below 10%. Combination of ICP-MS and ICP-AES techniques for certification of the new reference material makes it possible to expand the set of elements to be determined and to reduce the total analysis time.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); sample preparation; plant reference materials.

Введение

Стандартные образцы занимают ключевое место в химическом анализе любых объектов, играя все большую роль в обеспечении достоверности измерений в различных жизненно важных областях. Необходимость проведения экологических исследований, направленных на оценку состояния окружающей среды и здоровья человека, исследований растительных компонентов питания человека, а также возрастающий спрос на лекарственные средства растительного происхождения при использовании надежной системы их стандартизации обуславливают актуальность создания стандартных образцов растительного состава [1 – 3].

Новые стандартные образцы необходимо аттестовать по максимально широкому набору элементов, для этой цели наиболее эффективно применение высокочувствительных методов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), которые позволяют в рамках одного измерения определять большое количество элементов, как основных, так и примесных. При этом МС-ИСП отличается более низкими пределами обнаружения (до 10^{-15} г/мл), а АЭС-ИСП позволяет анализировать растворы с общим содержанием солей до 10 % и характеризуется существенно более низким уровнем «памяти» прибора [4 – 6].

Основным требованием МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа твердых образцов является полное переведение определяемых элементов в раствор, обеспечение стабильности раствора и максимальное снижение в нем содержания матричных элементов [4, 5]. Для разложения растительных образцов наиболее эффективно применение смеси минеральных кислот (HNO_3 , HCl , HF , HClO_4) и H_2O_2 в различных сочетаниях, чаще всего в автоклавах [7 – 20].

Использование при пробоподготовке растительных образцов только HNO_3 или в сочетании с H_2O_2 предпочтительнее, так как эти реактивы не вносят в плазму элементы, кроме уже содержащихся в ней, и, таким образом, позволяют избежать появления дополнительных спектраль-

ных наложений при МС-ИСП измерениях. Однако кислотное разложение с HNO_3 не позволяет определять в образцах кремний, поскольку не происходит его полного переведения в раствор [17], а также некоторые связанные с ним элементы [9, 11, 19].

При использовании фтороводородной кислоты для разложения силикатной основы большинства природных образцов приходится добавлять стадии упаривания растворов для удаления избытка фторид-ионов, с неизбежной частичной отгонкой кремния в виде SiF_4 и растворением образовавшихся нерастворимых фторидов в сильных кислотах. Для связывания избытка фтороводородной кислоты можно также использовать борную кислоту или минимизировать количество фтороводородной кислоты при разложении в целях предотвращения существенного образования нерастворимых фторидов и разрушения стеклянных частей распылительной системы приборов [9, 11, 19]. Таким образом, выбор методики химической подготовки растительных образцов зависит как от уровня содержания и форм нахождения в них кремния, так и от набора определяемых элементов.

Цель настоящей работы — выбор методики разложения и анализа растительных образцов методами МС-ИСП и АЭС-ИСП и получение новых данных по составу кандидата в стандартные образцы — хвои сосны сибирской (ХСС-1) в рамках межлабораторного эксперимента по аттестации нового стандартного образца.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы. Объектами анализа были стандартные образцы состава растительного происхождения: ЛБ-1 (лист березы ГСО 8923–2007), Тр-1 (травосмесь ГСО 8922–2007), ЭК-1 (элодея канадская ГСО 8921–2007) и кандидат в стандартные образцы ХСС-1 (хвоя сосны сибирской). Указанные стандартные образцы созданы в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН группой оптического спектрального анализа и стандартных образцов (руководитель группы — д.т.н. И. Е. Васильева) и аттестованы по разному количеству элементов: ЛБ-1 ат-

тестован по 41 элементу и по 22 элементам даны ориентировочные значения, Тр-1 — по 38 и 24, ЭК-1 — по 34 и 29 элементам соответственно [21]. Все образцы представляют собой порошки, полученные из высушенных растений, с размерами частиц не более 0,14 мм.

Набор определяемых в работе элементов обусловлен требованиями аттестации, возможностями используемых методов анализа и составляет 42 элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr). Уровень содержания кремния в стандартных образцах отличается для разных образцов и составляет от 4 (ЛБ-1) до 1100 мкг/г (ЭК-1).

Химические реактивы и аппаратура. В работе использовали специально очищенные реактивы: деионизованную воду с удельным сопротивлением больше $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{см}$, очищенную в системе MilliQ (Millipore, США); азотную и соляную кислоты квалификации осч, перегнанные дважды с помощью установок для перегонки без кипения DuoPure (Milestone, Дания) [22]; дважды перегнанную в аппарате Маттисона фтороводородную кислоту (осч). Метабонат лития (LiBO_2) был синтезирован спеканием 20 %-ного избытка карбоната лития (Li_2CO_3 , осч) и борной кислоты (H_3BO_3 , осч) при 500°C в течение 3 ч в платиновой посуде с последующим растиранием спека [23].

Для разложения образцов использовали микроволновую систему MARS-5 (CEM Corporation, Matthews, North Carolina, США) и муфельную печь Nabertherm (Германия). Навески взвешивали на аналитических весах Sartorius BP211D (Германия) с точностью до четвертого знака. Для

разбавления использовали дозаторы постоянного объема.

Методика химической подготовки. Для перевода определяемых элементов в раствор использовали две методики. При кислотном разложении (методика 1) навеску образца $\sim 0,1 \text{ г}$ взвешивали прямо в автоклавах, добавляли 10 мл «обратной» царской водки и оставляли при комнатной температуре на ночь. Затем добавляли 0,4 мл концентрированной HF, помещали в микроволновую систему и проводили разложение при 180°C и предельном давлении 16 атм (выход на режим — 20 мин, выдерживание — 40 мин). Раствор упаривали на плитке, полученный сухой остаток растворяли в 10 мл обратной царской водки при указанных выше условиях в MARS-5. По окончании процедуры автоклав охлаждали до комнатной температуры, полученные растворы количественно переносили в одноразовые полипропиленовые пробирки объемом 15 мл.

Перед сплавлением (методика 2) навеску пробы $\sim 1 \text{ г}$ озоляли в муфельной печи при температуре 600°C в платиновых тиглях для исключения бурного вскипания при сплавлении, после охлаждения добавляли метабонат лития и сплавливали при 1050°C в соответствии с разработанной методикой, подробно описанной в работе [23]. Указанная методика, успешно применяющаяся для разложения геологических образцов, была использована в данном случае для перевода в раствор кремния, который теряется при кислотном разложении (методика 1), а также таких элементов, как ниобий и цирконий, результаты определения которых при кислотном разложении могут быть занижены из-за потерь при гидролизе.

Таблица 1. Операционные параметры и условия МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа

Параметр	МС-ИСП	АЭС-ИСП
Тип распылителя	Пневматический концентрический распылитель Майнхарда	
Мощность ВЧ генератора	1250 Вт	1150 Вт
Пробоподающий газовый поток	0,9 – 1,2 л/мин	0,5 л/мин
Охлаждающий газовый поток	14 л/мин	12 л/мин
Дополнительный газовый поток	0,9 л/мин	0,5 л/мин
Параметр	МС-ИСП	
Диапазон сканирования масс	Интервал масс 9 – 238 а.е.м. в режиме «Прыжки по пикам»	
Количество сканирований массового диапазона	8 (низкое разрешение) + 8 (среднее разрешение) + 10 (высокое разрешение)	
Разрешение	300 (низкое), 4000 (среднее), 8000 (высокое)	
Параметр	АЭС-ИСП	
Режим наблюдения плазмы	Радиальный	
Разрешение	0,007 нм	
Время интегрирования сигнала	20 с (180 – 265 нм) + 10 с (266 – 800 нм)	

Непосредственно перед измерениями растворы проб дополнительно разбавляли (итоговый фактор разбавления составляет 1000 для методики 1 и 2500 для методики 2 при МС-ИСП измерениях; 250 для методик 1 и 2 при АЭС-ИСП измерениях). В качестве внутреннего стандарта были выбраны In (1 мкг/л) для МС-ИСП измерений и Sc (2 мг/л) для АЭС-ИСП измерений.

МС-ИСП и АЭС-ИСП измерения. Измерения выполняли с использованием масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT (Finnigan Mat,

Германия) и атомно-эмиссионного спектрометра IRIS Advantage (Intertech Corporation, США) в ЦКП Института геологии и минералогии СО РАН. Для получения интенсивного и хорошо воспроизводимого сигнала при сохранении низкого уровня шума и минимального уровня образования оксидных ионов (МС-ИСП измерения) перед измерениями проводили настройку приборов и оптимизацию инструментальных параметров, которые приведены в табл. 1.

Для МС-ИСП анализа выбраны наиболее распространенные изотопы, свободные от изобарных наложений. При наличии нескольких изотопов определение вели по 2 – 3 изотопам для учета возможных наложений. При расчете концентраций использовали усредненные значения, полученные по разным изотопам. В табл. 2 приведены изотопы элементов с наиболее существенными наложениями, обусловленными молекулярными и двухзарядными ионами, состоящими из компонентов плазмы и основных элементов анализируемого раствора. Для отделения указанных наложений аналиты необходимо определять в среднем и высоком разрешении. Как показано в работе [24], остальные изотопы (^9Be , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , $^{95,97}\text{Mo}$, $^{90,91}\text{Zr}$, ^{93}Nb , $^{107,109}\text{Ag}$, ^{111}Cd , $^{118,119}\text{Sn}$, $^{121,123}\text{Sb}$, ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{146}Nd , ^{172}Yb , $^{182,183,184}\text{W}$, $^{206,207,208}\text{Pb}$, ^{209}Bi) можно определять в низком разрешении.

В и Li определяли только методом АЭС-ИСП после кислотного разложения в связи с проявлением существенного «эффекта памяти» масс-спектрометра при определении этих элементов после МС-ИСП анализа растворов с высоким содержанием метабораата лития из плава.

Для АЭС-ИСП анализа использованы наиболее интенсивные линии 39 элементов, свободные от спектральных наложений (табл. 3). Для Cs и Yb выбрать такие линии, находящиеся в рабочем диапазоне спектрометра, не удалось, а Sc этим методом не определяли, так как он был добавлен в качестве внутреннего стандарта.

Для расчета концентраций при АЭС-ИСП анализе использовали внешнюю градуировку по многоэлементным растворам МЭС-1,2,3,4 и МЭС-РЗМ («СКАТ», Россия).

При МС-ИСП анализе использовали внешнюю градуировку по многоэлементным растворам IV-ICPMS-71B, IV-STOCK-10, CMS-1-125ML и IV-ICPMS-71A-125ML (Inorganic Ventures, США).

Обсуждение результатов

Пределы обнаружения. Пределы обнаружения определяемых элементов, рассчитанные как 3σ вариации контрольного опыта ($n = 16$), при-

Таблица 2. Изотопы определяемых элементов с основными спектральными наложениями

Изотоп	Массовая доля изотопа ω , %	Основные наложения	Необходимое разрешение
^{23}Na	100	$^7\text{Li}^{16}\text{O}^+$	1100 (MR)
^{24}Mg	79	$^7\text{Li}^{17}\text{O}^+$, $^{48}\text{Ca}^{++}$, $^{48}\text{Ti}^{++}$	2250 (MR)
^{27}Al	100	$^{11}\text{B}^{16}\text{O}^+$	1200 (MR)
^{28}Si	92,23	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	1580 (MR)
^{29}Si	4,67	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+$	1250 (MR)
^{30}Si	3,10	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$	1250 (MR)
^{31}P	100	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	1500 (MR)
^{32}S	95	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	1850 (MR)
^{33}S	0,75	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$	1500 (MR)
^{34}S	4,2	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	1350 (MR)
^{35}As	100	$^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}^+$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$	8500 (HR)
^{39}K	93,26	$^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{ArH}^+$	6500 (HR)
^{42}Ca	0,65	$^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}^+$, $^{24}\text{Mg}^{18}\text{O}^+$	2200 (MR)
^{43}Ca	0,14	$^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^+$	2550 (MR)
^{44}Ca	2,09	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$	2800 (MR)
^{45}Sc	100	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{27}\text{Al}^{18}\text{O}^+$	3000 (MR)
^{47}Ti	7,30	$^7\text{Li}^{40}\text{Ar}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$	2900 (MR)
^{49}Ti	5,50	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$	2850 (MR)
^{51}V	99,75	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{11}\text{B}^{40}\text{Ar}^+$	2600 (MR)
^{52}Cr	83,79	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2300 (MR)
^{53}Cr	9,50	$^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}^+$, $^{13}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$	2700 (MR)
^{55}Mn	100	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$	3000 (MR)
^{56}Fe	91,72	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	2500 (MR)
^{57}Fe	2,20	$^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{39}\text{K}^{18}\text{O}^+$	2700 (MR)
^{59}Co	100	$^{23}\text{Na}^{36}\text{Ar}^+$	2500 (MR)
^{60}Ni	26,10	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	3100 (MR)
^{62}Ni	3,59	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	3250 (MR)
^{63}Cu	69,17	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	3800 (MR)
^{65}Cu	30,83	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$	3950 (MR)
^{66}Zn	27,90	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$, $^{50}\text{V}^{16}\text{O}^+$	3960 (MR)
^{67}Zn	4,10	$^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^+$, $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$	3980 (MR)
^{68}Zn	18,80	$^{28}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$, $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	3990 (MR)
^{77}Se	7,6	$^{37}\text{Cl}^{40}\text{Ar}^+$, $^{61}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$	9000 (HR)

ведены в табл. 4 для использованных методик химической подготовки и двух методов анализа при пересчете на твердый образец с учетом разбавления и массы навески. Пределы обнаружения методом МС-ИСП существенно ниже, чем АЭС-ИСП, и позволяют определять большинство требуемых элементов, за исключением As, Be, Se и в некоторых образцах — Sb, после кислотного разложения (методика 1), а после сплавления (методика 2) пределы обнаружения недостаточно низкие для определения указанных элементов, а также Ag и Bi.

Результаты МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1. Для проверки правильности разработанных методик выполнен МС-ИСП и АЭС-ИСП анализ стандартных образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 с определением 39 элементов, из рассмотрения были исключены As, Be и Se, для которых пределы обнаружения недостаточно низкие. После сплавления не определяли В и Li, входящие в состав плава, а после кислотного разложения — Si, который удаляли в виде SiF_4 в процессе пробоподготовки.

В основном концентрации большинства определяемых элементов, полученные после проведенной разными способами химической подготовки, согласуются в пределах погрешности между собой и с аттестованными значениями для всех стандартных образцов (табл. 5 – 7). Стоит также отметить согласованность результатов с данными, полученными методом МС-ИСП после микроволнового кислотного разложения в смеси кислот (для образцов Тр-1 и ЭК-1) [25], и методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ), не требующим предварительного разложения образцов (для образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1) [26].

Для некоторых элементов наблюдается различие результатов определения, полученных при разных способах пробоподготовки. Так, результаты определения Rb и Cs занижены для всех трех образцов после озоления и сплавления по сравнению с полученными после кислотного разложения и аттестованными значениями.

С другой стороны, результаты определения олова после кислотного разложения характеризуются большой погрешностью и занижены относительно аттестованных значений для ЛБ-1 и Тр-1. Полученные после сплавления концентрации олова хорошо согласуются с принятыми значениями для образцов ЛБ-1 и Тр-1, а для ЭК-1 определенные концентрации в пределах погрешности сходятся между собой и с данными работ [25] и [21].

Для стандартного образца ЭК-1 отмечено единичное несоответствие между полученными концентрациями иттербия и аттестованным значением [21], но правильность полученных нами результатов подтверждается данными работы [25].

В связи с низким уровнем содержания в растительных образцах Ag и Bi данные по этим элементам для изучаемых стандартных образцов практически отсутствуют, приведены только ориентировочные значения концентраций в ЭК-1. С использованием кислотного разложения удалось оценить концентрации этих элементов, которые находятся в хорошем согласии с данными работы [25]. Концентрации Nb и W в образце ЭК-1, отсутствующие среди аттестованных значений, получены для Nb после обоих способов пробоподготовки и для W после кислотного разложения и также подтверждаются результатами работы [25].

Таблица 3. Аналитические линии элементов

Элемент	Линия (тип линии)	Элемент	Линия (тип линии)	Элемент	Линия (тип линии)	Элемент	Линия (тип линии)
Ag	328,068 (I)	Ce	413,380 (II)	Mo	202,030 (II)	Se	196,090 (I)
Al	308,215 (I)	Ce	413,765 (II)	Na	330,237 (I)	Si	251,612 (I)
Al	396,152 (I)	Co	228,616 (II)	Na	589,592 (I)	Sn	189,989 (II)
As	189,042 (I)	Cr	205,552 (II)	Nb	309,418 (II)	Sr	421,552 (II)
As	193,759 (I)	Cu	324,754 (I)	Nd	401,225 (II)	Ti	334,941 (II)
B	249,678 (I)	Fe	217,809 (I)	Nd	406,109 (II)	V	292,464 (II)
B	249,773 (I)	Fe	259,940 (II)	Ni	231,604 (II)	V	310,230 (II)
Ba	455,403 (II)	Fe	371,994 (I)	Ni	341,476 (I)	W	239,709 (II)
Be	313,042 (II)	K	766,490 (I)	P	213,618 (I)	Y	360,073 (II)
Bi	223,061 (II)	La	408,672 (II)	Pb	220,353 (II)	Zn	206,200 (II)
Ca	317,933 (II)	Li	670,784 (I)	Rb	780,023 (I)	Zn	213,856 (I)
Ca	318,128 (II)	Mg	279,806 (II)	S	180,731 (I)	Zr	339,198 (II)
Cd	214,438 (II)	Mg	285,213 (I)	S	182,034 (I)		
Cd	226,502 (II)	Mn	257,610 (II)	Sb	206,833 (I)		

Концентрация сурьмы определена в двух образцах — ЛБ-1 и ЭК-1, а в ТР-1 находится ниже предела обнаружения.

Таким образом, путем МС-ИСП анализа стандартных образцов после кислотного разложения была подтверждена правильность определения 35 элементов. Еще два элемента были определены только методом АЭС-ИСП — В и Li. При анализе образцов после сплавления в дополнение к кислотному разложению определены Si и Sn, но не определены В и Li, входящие в состав плава, а также Rb и Cs, для которых отмечено занижение концентраций в результате пробоподготовки, и еще ряд элементов, содержание которых находится ниже пределов обнаружения (см. табл. 5 – 7).

Относительные погрешности МС-ИСП и АЭС-ИСП определения составляют от 1 до 13 % и находятся примерно на одном уровне как для разных методов анализа, так и для разных способов подготовки проб. Относительные погрешности более 10 % наблюдаются для элементов, содержания которых в пробе близки к пределу

обнаружения, что полностью соответствует литературным данным [27, 28].

Результаты МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в кандидате в стандартные образцы ХСС-1. Для элементного анализа кандидата в стандартные образцы ХСС-1 использовали оба варианта разложения с определением тех элементов, правильность измерений для которых была подтверждена на основе анализа стандартных образцов (табл. 8). Уровень содержания большинства определяемых элементов в ХСС-1 оказался существенно ниже, чем в изученных стандартных образцах растений ТР-1, ЛБ-1 и ЭК-1. После кислотного разложения методом МС-ИСП определены 35 элементов, результаты определения 16 из них подтверждены методом АЭС-ИСП, и еще один элемент (В) определен только методом АЭС-ИСП. Не удалось оценить концентрацию лития, поскольку в этом образце она оказалась ниже предела обнаружения методом АЭС-ИСП.

После сплавления методом МС-ИСП определены только 27 элементов, результаты определе-

Таблица 4. Пределы обнаружения элементов (ПО, мкг/г) методами МС-ИСП и АЭС-ИСП и диапазоны содержания элементов в стандартных образцах (мкг/г)

Эле- мент	МС-ИСП		АЭС-ИСП		Диапазон содержания в стандартных образцах	Эле- мент	МС-ИСП		АЭС-ИСП		Диапазон содержания в стандартных образцах
	ПО		ПО				ПО		ПО		
	Мето- дика 1	Мето- дика 2	Мето- дика 1	Мето- дика 2			Мето- дика 1	Мето- дика 2	Мето- дика 1	Мето- дика 2	
Ag	0,004	0,03	0,2	0,3	0,017 (ЭК-1)	Na	8	36	10	39	$1,8 \cdot 10^2 - 6,8 \cdot 10^3$
Al	3	$1,2 \cdot 10^2$	2	$1,1 \cdot 10^2$	$(0,4 - 1,0) \cdot 10^3$	Nb	0,005	0,09	1	2	0,082 – 0,20
As	0,8	2	6	8	0,16 – 0,76	Nd	0,001	0,03	6	8	0,22 – 1,59
B	н/о	н/о	0,6	н/о	11 – 50	Ni	0,5	2	0,5	0,6	3,2 – 5,8
Ba	0,03	1	0,03	1	16 – 230	P	0,1	4	0,6	5	$(1,5 - 2,4) \cdot 10^3$
Be	0,03	0,1	0,2	0,3	0,01 – 0,07	Pb	0,03	0,4	6	8	0,42 – 3,7
Bi	0,001	0,1	2	2	0,023 (ЭК-1)	Rb	0,01	0,5	34	45	3,5 – 15,7
Ca	11	30	17	44	$6,7 \cdot 10^3 - 2,8 \cdot 10^4$	S	7	18	2	24	$(1,0 - 3,4) \cdot 10^3$
Cd	0,003	0,02	0,2	0,3	0,05 – 0,16	Sb	0,04	0,06	10	13	0,019 – 0,08
Ce	0,001	0,06	4	5	0,5 – 3,4	Sc	0,002	0,04	н/о	н/о	0,082 – 0,38
Co	0,005	0,06	0,4	0,5	0,2 – 1,5	Se	1,4	3,5	10	13	0,3 (ЭК-1)
Cr	0,05	0,2	0,3	0,3	4,3 – 5,5	Si	20	$3 \cdot 10^2$	20	$3 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^3 - 1,1 \cdot 10^4$
Cs	0,001	0,11	н/о	н/о	0,058 – 0,108	Sn	0,05	0,1	6	8	0,09 – 0,19
Cu	0,1	2	0,3	2	6,3 – 11,2	Sr	0,04	0,3	0,03	0,3	28 – 174
Fe	5	10	4	7	$7,3 \cdot 10^2 - 2,6 \cdot 10^3$	Ti	0,2	2	0,2	2	33 – 77
K	16	69	16	76	$7,1 \cdot 10^3 - 3,2 \cdot 10^4$	V	0,05	0,11	0,6	0,8	0,61 – 3,8
La	0,002	0,06	4	6	0,26 – 2,05	W	0,02	0,08	14	18	0,08 – 0,30
Li	н/о	н/о	0,2	н/о	0,55 – 1,44	Y	0,005	0,04	2	2	0,16 – 1,3
Mg	2	3	0,6	2	$(2,4 - 4,4) \cdot 10^3$	Yb	0,0009	0,01	н/о	н/о	0,018 – 0,074
Mn	0,08	0,4	0,2	0,3	$5,1 \cdot 10^1 - 9,3 \cdot 10^2$	Zn	0,5	2	0,2	1	21 – 94
Mo	0,01	0,1	4	5	0,16 – 1,2	Zr	0,03	0,5	0,4	1,7	0,9 – 5,5

Примечание. Полуужирным обозначены инструментальные пределы обнаружения; н/о — не определяли.

ния 17 из них подтверждены методом АЭС-ИСП. Концентрации остальных элементов — Ag, Bi, Cs, Nb, Pb, Sb, W, Yb и Zr — находятся ниже предела обнаружения. В дополнение к результатам, полученным после кислотного разложения, опре-

делены два элемента: Si (методами МС-ИСП и АЭС-ИСП) и Sn (только методом МС-ИСП).

Значимость расхождения концентраций, полученных для ХСС-1 разными методами, после разложения образцов по методике 1 (для

Таблица 5. Результаты МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в стандартном образце ЛБ-1 (мкг/г) ($P = 0,95$)

Элементы	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$ [21]	$C_{\text{лит}} (S)$ [26]
Ag	$0,013 \pm 0,006$	<ПО	<ПО	<ПО	—	—
Al	$(8,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(8,5 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(8,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(8,4 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(8,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$	—
B	н/о	46 ± 2	н/о	н/о	—	—
Ba	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	—
Bi	$0,020 \pm 0,001$	<ПО	<ПО	<ПО	—	—
Ca	$(1,65 \pm 0,04) \cdot 10^4$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(1,60 \pm 0,06) \cdot 10^4$	$(1,60 \pm 0,07) \cdot 10^4$	$(1,60 \pm 0,09) \cdot 10^4$	1,7 % (0,3 %)
Cd	$0,174 \pm 0,009$	<ПО	$0,18 \pm 0,02$	<ПО	$0,16 \pm 0,03$	—
Ce	$1,58 \pm 0,08$	<ПО	$1,6 \pm 0,1$	<ПО	$1,5 \pm 0,12$	—
Co	$0,85 \pm 0,02$	<ПО	$0,81 \pm 0,01$	<ПО	$0,79 \pm 0,06$	0,90 (0,06)
Cr	$4,4 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,7$	8 (3)
Cs	$0,090 \pm 0,002$	<ПО	<ПО	<ПО	$0,085 \pm 0,008$	—
Cu	$7,8 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,6$	7 (2)
Fe	$(7,6 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(7,6 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(7,3 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(7,2 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(7,3 \pm 0,7) \cdot 10^2$	0,081 % (0,006 %)
K	$(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(7,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(7,6 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(7,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(7,1 \pm 0,4) \cdot 10^3$	0,75 % (0,01 %)
La	$0,85 \pm 0,04$	<ПО	$0,82 \pm 0,03$	<ПО	$0,82 \pm 0,09$	—
Li	н/о	$0,77 \pm 0,04$	н/о	н/о	—	—
Mg	$(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$	—
Mn	$(9,7 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(9,5 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(8,9 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(8,9 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(9,3 \pm 0,7) \cdot 10^2$	980 (100)
Mo	$0,15 \pm 0,02$	<ПО	$0,13 \pm 0,05$	<ПО	—	—
Na	$(1,80 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,67 \pm 0,09) \cdot 10^2$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^2$	—
Nb	$0,20 \pm 0,06$	<ПО	$0,19 \pm 0,07$	<ПО	—	—
Nd	$0,75 \pm 0,04$	<ПО	$0,75 \pm 0,05$	<ПО	$0,69 \pm 0,06$	—
Ni	$6,0 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,8$	—
P	$(1,55 \pm 0,03) \cdot 10^3$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,52 \pm 0,05) \cdot 10^3$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,54 \pm 0,06) \cdot 10^3$	—
Pb	$3,5 \pm 0,1$	<ПО	$3,2 \pm 0,3$	<ПО	$3,7 \pm 0,5$	—
Rb	$14,0 \pm 0,6$	<ПО	$11,1 \pm 0,4$	<ПО	$13,7 \pm 0,8$	13,8 (0,5)
S	$(1,10 \pm 0,04) \cdot 10^3$	$(1,00 \pm 0,05) \cdot 10^3$	$(1,08 \pm 0,06) \cdot 10^3$	$(1,10 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	—
Sb	$0,061 \pm 0,002$	<ПО	$0,057 \pm 0,008$	<ПО	$0,057 \pm 0,011$	—
Sc	$0,29 \pm 0,01$	<ПО	$0,30 \pm 0,02$	<ПО	$0,30 \pm 0,04$	—
Si	н. о.	н. о.	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^3$	—
Sn	$0,05 \pm 0,04$	<ПО	$0,20 \pm 0,03$	<ПО	—	—
Sr	74 ± 2	78 ± 1	76 ± 2	77 ± 2	72 ± 7	73 (3)
Ti	52 ± 1	57 ± 1	57 ± 3	55 ± 4	59 ± 12	62 (11)
V	$1,90 \pm 0,06$	$2,00 \pm 0,07$	$1,88 \pm 0,09$	$2,0 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,4$	2,4 (0,5)
W	$0,33 \pm 0,03$	<ПО	$0,35 \pm 0,02$	<ПО	$0,30 \pm 0,03$	—
Y	$0,73 \pm 0,02$	<ПО	$0,70 \pm 0,02$	<ПО	$0,69 \pm 0,06$	0,75 (0,08)
Yb	$0,080 \pm 0,009$	<ПО	$0,068 \pm 0,003$	<ПО	$0,074 \pm 0,007$	—
Zn	99 ± 1	96 ± 1	97 ± 3	97 ± 3	94 ± 15	99 (7)
Zr	$2,4 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	—	—

Примечание. н/о — не определяли; S — стандартное отклонение.

Таблица 6. Результаты МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в стандартном образце Гр-1 (мкг/г) ($P = 0,95$)

Элементы	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{АЭС-ИСП} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{АЭС-ИСП} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{атт} \pm \Delta$ [21]	$C_{лит} \pm \Delta$ [25]	$C_{лит} (S)$ [26]
Ag	$0,005 \pm 0,002$	$< PO$	$< PO$	$< PO$	—	$0,007 \pm 0,001$	—
Al	$(3,40 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(3,20 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(3,49 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$(3,60 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(3,70 \pm 0,05) \cdot 10^2$	$(3,49 \pm 0,05) \cdot 10^2$	—
B	н/о	11 ± 1	н/о	н/о	$11,2 \pm 1,2$	11 ± 1	—
Ba	15 ± 1	16 ± 2	16 ± 1	18 ± 2	$16,1 \pm 1,2$	$15,0 \pm 1,1$	—
Bi	$0,002 \pm 0,001$	$< PO$	$< PO$	$< PO$	—	—	—
Ca	$(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(6,7 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$0,85 \% (0,15 \%)$
Cd	$0,048 \pm 0,006$	$< PO$	$0,051 \pm 0,009$	$< PO$	—	$0,05 \pm 0,01$	—
Ce	$0,46 \pm 0,02$	$< PO$	$0,49 \pm 0,04$	$< PO$	$0,50 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,09$	—
Co	$0,21 \pm 0,01$	$< PO$	$0,22 \pm 0,01$	PO	$0,22 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,01$	$0,23 (0,03)$
Cr	$6,1 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,4$	$5,4 \pm 0,5$	$4,3 (0,9)$
Cs	$0,056 \pm 0,004$	$< PO$	$< PO$	$< PO$	$0,058 \pm 0,008$	$0,05 \pm 0,01$	—
Cu	$5,8 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,2$	$5,4 (0,5)$
Fe	$(9,3 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(9,1 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(9,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(9,7 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(9,7 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(9,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(1,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$
K	$(1,32 \pm 0,03) \cdot 10^4$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(1,35 \pm 0,08) \cdot 10^4$	$(1,4 \pm 0,06) \cdot 10^4$	$(1,38 \pm 0,03) \cdot 10^4$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(1,55 \pm 0,03) \cdot 10^4$
La	$0,25 \pm 0,01$	$< PO$	$0,264 \pm 0,005$	$< PO$	$0,26 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,02$	—
Li	н/о	$0,57 \pm 0,07$	н/о	н/о	—	$0,61 \pm 0,05$	—
Mg	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,41 \pm 0,08) \cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$	—
Mn	51 ± 2	49 ± 2	52 ± 2	52 ± 2	51 ± 2	49 ± 3	54 ± 7
Mo	$0,27 \pm 0,01$	$< PO$	$0,27 \pm 0,02$	$< PO$	$0,25 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,04$	—
Na	$(7,1 \pm 0,6) \cdot 10^2$	$(7,7 \pm 0,8) \cdot 10^2$	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(7,6 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(7,5 \pm 0,6) \cdot 10^2$	$(7,4 \pm 0,9) \cdot 10^2$	—
Nb	$0,10 \pm 0,02$	$< PO$	$0,09 \pm 0,02$	$< PO$	—	$0,05 \pm 0,01$	—
Nd	$0,20 \pm 0,01$	$< PO$	$0,25 \pm 0,03$	$< PO$	$0,22 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,03$	—
Ni	$3,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	—
P	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,20 \pm 0,06) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	—
Pb	$0,40 \pm 0,04$	$< PO$	$0,46 \pm 0,05$	$< PO$	$0,42 \pm 0,06$	$0,39 \pm 0,04$	—
Rb	$15,0 \pm 0,5$	$< PO$	$10,7 \pm 0,6$	$< PO$	$15,7 \pm 0,4$	15 ± 1	$16,5 \pm 0,3$
S	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(1,93 \pm 0,05) \cdot 10^3$	—
Sb	$< PO$	$< PO$	$< PO$	$< PO$	—	$0,015 \pm 0,002$	—
Sc	$0,084 \pm 0,002$	$< PO$	$0,085 \pm 0,005$	$< PO$	$0,082 \pm 0,008$	$0,08 \pm 0,01$	—
Si	н. о.	н. о.	$(5,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^3$	—	—
Sn	$< PO$	$< PO$	$0,08 \pm 0,01$	$< PO$	—	$0,07 \pm 0,01$	—

Таблица 6 (окончание)

Элементы	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{АТТ}} \pm \Delta$ [21]	$C_{\text{ЛИТ}} \pm \Delta$ [25]	$C_{\text{ЛИТ}} (S)$ [26]
Sr	26 ± 1	27 ± 2	27,0 ± 0,5	27 ± 1	28 ± 0,9	27 ± 1	29,3 ± 0,5
Ti	28,9 ± 0,9	30 ± 1	31 ± 1	31 ± 1	33 ± 5	28 ± 3	31 ± 12
V	0,64 ± 0,03	<ПО	0,69 ± 0,07	<ПО	0,61 ± 0,09	0,66 ± 0,06	—
W	0,07 ± 0,01	<ПО	0,08 ± 0,01	<ПО	—	0,07 ± 0,01	—
Y	0,15 ± 0,01	<ПО	0,16 ± 0,03	<ПО	0,16 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,17 ± 0,06
Yb	0,017 ± 0,004	<ПО	0,018 ± 0,005	<ПО	0,018 ± 0,002	0,016 ± 0,003	—
Zn	24 ± 1	23 ± 2	23 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	23 ± 2	28 ± 5
Zr	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,5	1,20 ± 0,1	<ПО	—	0,75 ± 0,18	—

Таблица 7. Результаты МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в стандартном образце ЭК-1 (мкг/г) ($P = 0,95$)

Элементы	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{АТТ}} \pm \Delta$ [21]	$C_{\text{ЛИТ}} \pm \Delta$ [25]	$C_{\text{ЛИТ}} (S)$ [26]
Ag	0,017 ± 0,004	<ПО	<ПО	<ПО	—	0,024 ± 0,004	—
Al	(1,02 ± 0,03) · 10 ³	(1,0 ± 0,1) · 10 ³	(1,00 ± 0,07) · 10 ³	(1,0 ± 0,1) · 10 ³	990 ± 120	955 ± 89	—
B	н/о	31 ± 1	н/о	н/о	—	32 ± 4	—
Ba	78 ± 1	80,0 ± 0,9	79 ± 4	77 ± 3	78 ± 7	77 ± 6	—
Bi	0,024 ± 0,001	<ПО	<ПО	<ПО	—	0,020 ± 0,004	—
Ca	(2,81 ± 0,08) · 10 ⁴	(2,8 ± 0,07) · 10 ⁴	(2,70 ± 0,08) · 10 ⁴	(2,80 ± 0,08) · 10 ⁴	(2,8 ± 0,2) · 10 ⁴	(2,9 ± 0,2) · 10 ⁴	(2,94 ± 0,14) · 10 ⁴
Cd	0,11 ± 0,05	<ПО	0,11 ± 0,04	<ПО	—	0,11 ± 0,01	—
Ce	3,51 ± 0,05	<ПО	3,70 ± 0,08	<ПО	3,4 ± 0,3	3,7 ± 0,7	—
Co	1,40 ± 0,05	1,3 ± 0,1	1,40 ± 0,06	1,4 ± 0,05	1,5 ± 0,1	1,41 ± 0,08	1,6 ± 0,2
Cr	4,6 ± 0,1	4,3 ± 0,5	5,0 ± 0,3	4,2 ± 0,5	5,1 ± 0,5	5,1 ± 0,4	5,7 ± 2,6
Cs	0,110 ± 0,004	<ПО	<ПО	<ПО	0,108 ± 0,008	0,10 ± 0,01	—
Cu	11,4 ± 0,3	12,1 ± 0,6	11,0 ± 0,2	11,2 ± 0,4	11,2 ± 0,4	11,0 ± 0,6	11,0 ± 0,6
Fe	(2,6 ± 0,7) · 10 ³	(2,9 ± 0,6) · 10 ³	(2,6 ± 0,2) · 10 ³	(2,6 ± 0,3) · 10 ³	(2,6 ± 0,1) · 10 ³	(2,5 ± 0,2) · 10 ³	(2,7 ± 0,1) · 10 ³
K	(3,1 ± 0,3) · 10 ⁴	(3,1 ± 0,3) · 10 ⁴	(2,9 ± 0,2) · 10 ⁴	(2,9 ± 0,3) · 10 ⁴	(3,2 ± 0,1) · 10 ⁴	(3,3 ± 0,3) · 10 ⁴	(3,42 ± 0,16) · 10 ⁴
La	2,04 ± 0,03	<ПО	2,00 ± 0,05	<ПО	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,3	—
Li	н/о	1,3 ± 0,1	н/о	н/о	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,2	—
Mg	(3,2 ± 0,1) · 10 ³	(3,3 ± 0,1) · 10 ³	(3,20 ± 0,05) · 10 ³	(3,2 ± 0,1) · 10 ³	(3,2 ± 0,2) · 10 ³	(3,2 ± 0,2) · 10 ³	—
Mn	(5,2 ± 0,1) · 10 ²	(5,3 ± 0,1) · 10 ²	(5,36 ± 0,06) · 10 ²	(5,3 ± 0,1) · 10 ²	(5,2 ± 0,3) · 10 ²	(5,0 ± 0,3) · 10 ²	(5,5 ± 0,2) · 10 ²
Mo	1,3 ± 0,1	<ПО	1,26 ± 0,08	<ПО	—	1,2 ± 0,1	—

Таблица 7 (окончание)

Элементы	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{АЭС-ИСП} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{АЭС-ИСП} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{лит} \pm \Delta$ [21]	$C_{лит} \pm \Delta$ [25]	$C_{лит} (S)$ [26]
Na	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(6,9 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(6,9 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(6,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$	—
Nb	$0,23 \pm 0,01$	<ПО	$0,20 \pm 0,02$	<ПО	—	$0,18 \pm 0,03$	—
Nd	$1,59 \pm 0,02$	<ПО	$1,80 \pm 0,07$	<ПО	$1,6 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$	—
Ni	$3,4 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,2$	—
P	$(2,59 \pm 0,08) \cdot 10^3$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,65 \pm 0,08) \cdot 10^3$	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^3$	—
Pb	$1,45 \pm 0,07$	<ПО	$1,37 \pm 0,06$	<ПО	—	$1,3 \pm 0,2$	—
Rb	$3,50 \pm 0,07$	<ПО	$1,6 \pm 0,1$	<ПО	$3,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$
S	$(3,33 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(4,1 \pm 0,5) \cdot 10^3$	—
Sb	$0,10 \pm 0,03$	<ПО	$0,10 \pm 0,02$	<ПО	—	$0,07 \pm 0,01$	—
Sc	$0,39 \pm 0,01$	<ПО	$0,38 \pm 0,01$	<ПО	$0,38 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,06$	—
Si	н.о.	н.о.	$(1,10 \pm 0,05) \cdot 10^4$	$(1,10 \pm 0,06) \cdot 10^4$	—	—	—
Sn	$0,10 \pm 0,03$	<ПО	$0,16 \pm 0,05$	<ПО	—	$0,12 \pm 0,02$	—
Sr	$(1,70 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,65 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$(1,64 \pm 0,05) \cdot 10^2$	174 ± 9	162 ± 9	$(1,73 \pm 0,04) \cdot 10^2$
Ti	78 ± 2	80 ± 4	74 ± 3	78 ± 4	77 ± 14	65 ± 9	73 ± 10
V	$3,9 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,4$	$7,2 \pm 3,9$
W	$0,19 \pm 0,01$	<ПО	н.о.	<ПО	—	0,18	—
Y	$1,30 \pm 0,03$	<ПО	$1,25 \pm 0,03$	<ПО	—	$1,3 \pm 0,1$	—
Yb	$0,11 \pm 0,03$	<ПО	$0,10 \pm 0,01$	<ПО	$0,074 \pm 0,006$	$0,12 \pm 0,03$	—
Zn	$20,3 \pm 0,07$	$21 \pm 0,1$	$20,0 \pm 0,05$	$20 \pm 0,05$	21 ± 1	19 ± 1	25 ± 5
Zr	$2,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,66 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,1$	—	$1,7 \pm 0,3$	—

Таблица 8. Результаты МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в кандидате в стандартные образцы ХСС-1 (мкг/г) ($P = 0,95$)

Элементы	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 9 - 10$)	$C_{АЭС-ИСП} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 9 - 10$)	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 9 - 10$)	$C_{АЭС-ИСП} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 9 - 10$)
Ag	$0,022 \pm 0,002$	<ПО	<ПО	<ПО
Al	$(1,90 \pm 0,6) \cdot 10^2$	$(1,80 \pm 0,06) \cdot 10^2$	$(1,75 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(1,73 \pm 0,03) \cdot 10^2$
B	н.о.	$13,0 \pm 0,1$	н.о.	<ПО
Ba	$4,7 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,6$	$4,7 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,7$
Bi	$0,004 \pm 0,001$	<ПО	<ПО	<ПО
Ca	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^3$
Cd	$0,040 \pm 0,004$	<ПО	$0,041 \pm 0,008$	<ПО

Таблица 8 (окончание)

Элементы	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 9 - 10$)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 9 - 10$)	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 9 - 10$)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 9 - 10$)
Ce	$0,17 \pm 0,01$	<ПО	$0,18 \pm 0,01$	<ПО
Co	$0,150 \pm 0,008$	<ПО	$0,16 \pm 0,01$	<ПО
Cr	$3,20 \pm 0,07$	$3,10 \pm 0,09$	$3,10 \pm 0,07$	$3,00 \pm 0,06$
Cs	$0,020 \pm 0,002$	<ПО	<ПО	<ПО
Cu	$3,9 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$
Fe	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(4,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$
K	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^3$
La	$0,094 \pm 0,003$	<ПО	$0,093 \pm 0,003$	<ПО
Mg	$(1,20 \pm 0,04) \cdot 10^3$	$(1,20 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,20 \pm 0,02) \cdot 10^3$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Mn	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,94 \pm 0,08) \cdot 10^2$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^2$
Mo	$0,11 \pm 0,01$	<ПО	$0,12 \pm 0,01$	<ПО
Na	40 ± 2	40 ± 2	39 ± 4	41 ± 3
Nb	$0,022 \pm 0,002$	<ПО	<ПО	<ПО
Nd	$0,072 \pm 0,004$	<ПО	$0,08 \pm 0,01$	<ПО
Ni	$1,9 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$
P	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,30 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,30 \pm 0,07) \cdot 10^3$
Pb	$0,36 \pm 0,04$	<ПО	<ПО	<ПО
Rb	$2,4 \pm 0,1$	<ПО	н.о.	н.о.
S	$(8,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(8,6 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(7,6 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(8,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$
Sb	$0,042 \pm 0,004$	<ПО	<ПО	<ПО
Sc	$0,032 \pm 0,002$	<ПО	$0,038 \pm 0,008$	<ПО
Si	н.о.	н.о.	$(1,20 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,30 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Sn	<ПО	<ПО	$0,19 \pm 0,05$	<ПО
Sr	$11,4 \pm 0,3$	$12,0 \pm 0,6$	$11,9 \pm 0,3$	$11,9 \pm 0,3$
Ti	$9,4 \pm 0,6$	$9,1 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,6$	$9,3 \pm 0,5$
V	$0,21 \pm 0,04$	<ПО	$0,26 \pm 0,03$	<ПО
W	$0,063 \pm 0,007$	<ПО	<ПО	<ПО
Y	$0,065 \pm 0,009$	<ПО	$0,08 \pm 0,01$	<ПО
Yb	$0,009 \pm 0,001$	<ПО	<ПО	<ПО
Zn	45 ± 1	44 ± 2	44 ± 1	45 ± 2
Zr	$0,39 \pm 0,05$	<ПО	<ПО	<ПО

Таблица 9. Оценка значимости расхождения результатов, полученных методами МС-ИСП и АЭС-ИСП для ХСС-1

Элементы	$C_{\text{ср}}$, мкг/г, МС-ИСП ($n = 10$)	S_r , %	$C_{\text{ср}}$, мкг/г, АЭС-ИСП ($n = 10$)	S_r , %	$t_{\text{экср}} (t_{\text{табл}} = 2,26)$
Al	$1,90 \cdot 10^2$	3	$1,80 \cdot 10^2$	3	1,87
Ba	4,7	10	4,5	5	0,94
Ca	$4,0 \cdot 10^3$	3	$4,2 \cdot 10^3$	7	1,54
Cr	3,20	3	3,10	3	1,83
Cu	3,9	3	3,8	3	1,50
Fe	$4,6 \cdot 10^2$	7	$5,0 \cdot 10^2$	6	2,22
Na	40	8	40	5	0,06
K	$4,6 \cdot 10^3$	7	$4,7 \cdot 10^3$	9	0,46
Mg	$1,2 \cdot 10^3$	3	$1,2 \cdot 10^3$	5	0,03
Mn	$1,9 \cdot 10^2$	4	$2,1 \cdot 10^2$	5	2,10
Ni	1,9	8	2,1	9	2,02
P	$1,3 \cdot 10^3$	7	$1,3 \cdot 10^3$	5	0,02
S	$8,6 \cdot 10^2$	5	$8,6 \cdot 10^2$	6	0,04
Si	$1,2 \cdot 10^3$	6	$1,3 \cdot 10^3$	8	1,94
Sr	11,4	6	12	7	1,36
Ti	9,4	10	9,1	9	0,59
Zn	45	2	44	5	1,03

кремния — по методике 2), оценивали по t -критерию (табл. 9) [29]. Рассчитанные значения t -критерия не превышают критического значения ($t_{\text{табл}} = 2,26$) ни для одного из 17 элементов, что позволяет сделать вывод о незначимом различии в средних значениях, полученных разными методами. Таким образом, использование только метода АЭС-ИСП для определения этих элементов значительно упростит и ускорит анализ в целом, поскольку позволит сократить до минимума количество элементов, определяемых в среднем и высоком разрешении при МС-ИСП анализе.

Заключение

В процессе работы опробованы два способа химической подготовки растительных образцов, дополняющие друг друга и обеспечивающие переводение в раствор требуемых элементов. Продемонстрирована согласованность результатов измерений, полученных методами МС-ИСП и АЭС-ИСП с использованием разных методик химической подготовки. Правильность результатов определения элементов подтверждена сравнением с аттестованными значениями для исследованных стандартных образцов. Кандидат в стандартные образцы состава ХСС-1 проанализирован методами МС-ИСП и АЭС-ИСП после разложения в соответствии с двумя использованными способами пробоподготовки, получены новые данные по 37 элементам методом МС-ИСП, результаты определения 17 из них подтверждены методом АЭС-ИСП, и еще один элемент (В) определен только методом АЭС-ИСП. Показано,

что сочетание двух методов анализа для определения элементного состава образцов позволяет расширить набор определяемых элементов и сократить общее время анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольская Т. А., Шемерянкина Т. Б., Даргаева Т. Д. Использование стандартных образцов для анализа лекарственных растительных препаратов / Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. 2011. № 2. С. 43 – 46.
2. Bodnar M., Konieczka P. Evaluation of candidate reference material obtained from selenium-enriched sprouts for the purpose of selenium speciation analysis / LWT — Food Science and Technology. 2016. Vol. 70. N 01. P 286 – 295.
3. Wise S. A., Phillips M. M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements — a critical review / Anal. Bioanal. Chem. 2019. Vol. 411. N 1. P 97 – 127.
4. Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 276 с.
5. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
6. Operating manual for Element ICP-MS. Thermo Quest Finnigan. — Germany, 1998.
7. Temminghoff E. E. J. M., Houba V. J. G. Plant analysis procedures. — Boston: Springer Netherlands, 2004. — 187 p.
8. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
9. Sucharová J., Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures / Anal. Chem. Acta. 2006. Vol. 576. N 2. P 163 – 176.
10. Borkowska-Burnecka J. Microwave assisted extraction for trace element analysis of plant materials by ICP-AES / Fresenius J. Anal. Chem. 2000. Vol. 368. N 6. P 633 – 637.

11. **Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W.** Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. N 17. P. 844 – 851.
12. **Hamilton M. A., Rode P. W., Merchant M. E., Sneddon J.** Determination and comparison of heavy metals in selected sea-food, water, vegetation and sediments by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry from an industrialized and pristine waterway in Southwest Louisiana / *Microchem. J.* 2008. Vol. 88. P. 52 – 55.
13. **Kingston H. M., Haswell S. J.** Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. — Washington, DC: American Chemical Society, 1997. — 800 p.
14. ОФС.1.5.3.0009.15. Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII, 2015.
15. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11–98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. — М., 2005.
16. ПНД Ф 16.2:2.3.71–2011. Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами. — М., 2011.
17. **Колесников М. П.** Формы кремния в растениях / *Успехи биол. химии.* 2001. № 41. С. 301 – 332.
18. **Карандашев В. К., Туранов А. Н., Орлова Т. А.** Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. № 1. С. 12 – 22.
19. **Feng X., Wu S., Warmby A., Wittmeier A.** Microwave digestion of plant and grain standard references materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass-spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. Vol. 14. P. 939 – 946.
20. НСАМ № 512-МС. Определение элементного состава образцов растительного происхождения атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами анализа. — М.: ФНМЦ ЛИСМС «ВИМС», 2011. — 50 с.
21. Стандартные образцы состава. <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standardnye-obraztsy-sostava?Itemid=746> (дата обращения: 09.12.2018).
22. **Moody J. R., Beary E. S.** Purified reagents for trace metal analysis / *Talanta.* 1982. Vol. 29. N 11A. P. 1003 – 1010.
23. **Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н.** Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) / *Геохимия.* 2008. № 10. С. 1085 – 1091.
24. **Николаева И. В., Палесский С. В., Чирко О. С., Черноножкин С. М.** Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO_2 / *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 16. № 2. С. 1 – 9.
25. **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.
26. **Маркова Ю. Н., Анчутина Е. А., Кербер Е. В. и др.** Оценка пригодности методики измерений состава горных пород для анализа растительных материалов рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения / *Стандартные образцы.* 2013. № 4. С. 19 – 24.
27. **Новицкий П. В., Зограф И. А.** Оценка погрешностей результатов измерений. — Л.: Энергоатомиздат, 1985. — 248 с.
28. **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. С. 24 – 32.
29. **Образовский Е. Г.** Основы химической метрологии: учеб. пособие. — Новосибирск: НГУ, 2012. — 180 с.

REFERENCES

1. **Sokol'skaya T. A., Shemeryankina T. B., Dargaeva T. D.** Use of reference standards for the analysis of herbal medicines / *Vedom. Nauch. Tsentra Ėksp. Sredstv Med. Prim.* 2011. N 2. P. 43 – 46 [in Russian].
2. **Bodnar M., Konieczka P.** Evaluation of candidate reference material obtained from selenium-enriched sprouts for the purpose of selenium speciation analysis / *LWT — Food Science and Technology.* 2016. Vol. 70. N 01. P. 286 – 295.
3. **Wise S. A., Phillips M. M.** Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements — a critical review / *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. Vol. 411. N 1. P. 97 – 127.
4. **Pupyshev A. A., Surikov V. T.** Inductively coupled plasma mass-spectrometry. Ion formation. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. — 276 p. [in Russian].
5. **Tompson M., Walsh J. N.** Handbook of inductively coupled plasma spectrometry. — Glasgow: Blackie & Son Ltd., 1983. — 273 p.
6. Operating manual for Element ICP-MS. Thermo Quest Finigan. — Germany, 1998.
7. **Temminghoff E. E. J. M., Houba V. J. G.** Plant analysis procedures. — Boston: Springer Netherlands, 2004. — 187 p.
8. **Bok R.** A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — Weinheim/Bergstr, Verlag Chemie GmbH, 1979. — 444 p.
9. **Sucharová J., Suchara I.** Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures / *Anal. Chem. Acta.* 2006. Vol. 576. N 2. P. 163 – 176.
10. **Borkowska-Burnecka J.** Microwave assisted extraction for trace element analysis of plant materials by ICP-AES / *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 368. N 6. P. 633 – 637.
11. **Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W.** Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. N 17. P. 844 – 851.
12. **Hamilton M. A., Rode P. W., Merchant M. E., Sneddon J.** Determination and comparison of heavy metals in selected sea-food, water, vegetation and sediments by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry from an industrialized and pristine waterway in Southwest Louisiana / *Microchem. J.* 2008. Vol. 88. P. 52 – 55.
13. **Kingston H. M., Haswell S. J.** Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. — Washington, DC: American Chemical Society, 1997. — 800 p.
14. OFS 1.5.3.0009.15. Official pharmacopoeian standard. Determination of heavy metals and arsenic in plants and medicines. *Gos. Farmakopeia RF*, 2015 [in Russian].
15. Federal nature protection standard PND F 16.1:2.3:3.11–98. Quantitative chemical analysis of soils. Technique of the determination of metals in solids by inductively coupled plasma spectrometry. — Moscow, 2005 [in Russian].
16. Federal nature protection standard PND F 16.2:2.3.71–2011. Technique of the determination of the mass fractions of metals in sediments of the waste waters, marine sediments, and plant materials by spectral methods. — Moscow, 2011 [in Russian].
17. **Kolesnikov M. P.** Forms of silica in plants / *Usp. Biol. Khimii.* 2001. N 41. P. 301 – 332 [in Russian].
18. **Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A.** Use of mass spectrometry with inductively coupled plasma method for element analysis of surrounding medium objects / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 1. P. 12 – 22 [in Russian].
19. **Feng X., Wu S., Warmby A., Wittmeier A.** Microwave digestion of plant and grain standard references materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass-spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. Vol. 14. P. 939 – 946.

20. NSAM N 512-MS. Determination of element composition in plant materials by atomic-emission and mass-spectral methods of analysis. — Moscow: FNMC LISMS "VIMS", 2011. — 50 p. [in Russian].
21. Reference materials. <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexi-content/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746> (accessed December 9, 2018) [in Russian].
22. **Moody J. R., Beary E. S.** Purified reagents for trace metal analysis / *Talanta*. 1982. Vol. 29. N 11A. P. 1003 – 1010.
23. **Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N.** Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / *Geochem. Int.* 2008. N 10. P. 1085 – 1091.
24. **Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Chirko O. S., Chernonozhkin S. M.** Determination of major and trace elements by inductively coupled mass-spectrometry in silicate rocks after fusion with LiBO_2 / *Analit. Kontrol'*. 2012. Vol. 16. N 2. P. 1 – 9 [in Russian].
25. **Smirnova E. V., Zarubina O. V.** Determination of major and trace elements in biological certified reference materials of plant and animal origin by inductively coupled mass-spectrometry / *Standart. Obraztsy*. 2014. N 3. P. 45 – 57 [in Russian].
26. **Markova Iu. N., Anchutina E. A., Kerber E. V., et al.** Applicability evaluation of procedure for measurement of rock composition for analysis of plant materials by X-ray fluorescence method with the use of synchrotron radiation / *Standart. Obraztsy*. 2013. N 4. P. 19 – 24 [in Russian].
27. **Novitskii P. V., Zograf I. A.** Assessment of the error of measurement results. — Leningrad: Énergoatomizdat, 1985. — 248 p. [in Russian].
28. **Vasil'eva 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 / *Standart. Obraztsy*. 2014. N 3. P. 24 – 32 [in Russian].
29. **Obrazovskii E. G.** Basics of the chemical metrology: study manual. — Novosibirsk: Izd. NGU, 2012. — 180 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29>

АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ГРАДУИРОВКОЙ В ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© **Татьяна Анатольевна Каримова^{1*}, Георгий Львович Бухбиндер²**

¹ АО «Сибирское ПГО», Россия, 660020, г. Красноярск, ул. Березина, 3д; e-mail: *malaeva.tatyana@bk.ru

² Представительство Intertech Trading Corporation, Россия, 660049, г. Красноярск, ул. Ленина, 52; e-mail: glb@intertech-corp.ru

*Статья поступила 28 декабря 2018 г. Поступила после доработки 3 апреля 2019 г.
Принята к публикации 22 апреля 2019 г.*

При выполнении силикатного анализа геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) впервые на практике реализован способ градуировки в относительных концентрациях, который ранее применялся только для анализа цветных и черных металлов. В случае геологических материалов при реализации градуировки в относительных концентрациях необходимо принять во внимание и решить следующие проблемы: не все компоненты проб определяются методом АЭС-ИСП; матричные элементы могут присутствовать в разных степенях окисления. Растворение ГСО состава руд и геологических материалов проведено в две стадии в автоклавах при температуре 180 °С в системе HotBlock 200. На первой стадии использовали смесь HCl , HNO_3 и HF , на второй — добавляли 4 %-ный раствор H_3BO_3 . Выполнено сравнение повторяемости и промежуточной прецизионности при использовании градуировки в относительных концентрациях, в абсолютных интенсивностях и с индием в качестве внутреннего стандарта при определении SiO_2 (в диапазоне содержания 40 – 75 %), Al_2O_3 (5 – 20 %), CaO (0,25 – 15 %), MgO (0,1 – 15 %), Fe_2O_3 (0,5 – 15 %), Na_2O (0,5 – 10 %), K_2O (0,5 – 5 %), P_2O_5 (0,01 – 0,3 %), MnO (0,03 – 0,5 %), TiO_2 (0,05 – 2 %). Градуировка в относительных концентрациях обеспечивает лучшие метрологические характеристики по сравнению с другими вариантами градуировки при анализе геологических материалов. Основные причины такого улучшения: исключение погрешности калибровки мерной посуды и погрешности взвешивания навесок анализируемых материалов из суммарной погрешности анализа; измерение больших значений интенсивностей элемента основы; более высокая точность измерения отношения интенсивностей по сравнению с измерением абсолютных интенсивностей.

Ключевые слова: геологические материалы; градуировка в относительных концентрациях; силикатный анализ; АЭС-ИСП.