

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ, РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

MATERIAL ANALYSIS, DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

Статья поступила в редакцию 10.05.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-16-35

УДК 006.9.53.089.68

РОЛЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД В ГЕОАНАЛИЗЕ

Васильева И.Е., Шабанова Е.В.

В историческом аспекте показаны причины появления потребности в стандартных образцах состава (СО) для выполнения химического анализа природных и техногенных сред (геоанализа); формирование требований к точности результатов и системам управления качеством анализа, в которых сформулированы алгоритмы применения СО. Отмечена перспективность создания для геоанализа многопараметрических СО состава, размеров и количества минеральных фаз.

Ключевые слова: химический анализ геологических материалов, стандартные образцы состава, межлабораторный эксперимент.

✓ **Ссылка при цитировании:** Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Роль и перспективы развития стандартных образцов химического состава природных и техногенных сред в геоанализе // Стандартные образцы. 2016. № 2. С. 16–35. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-16-35.

Авторы:

ВАСИЛЬЕВА И.Е.

Главный научный сотрудник ФГБУН
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук,
д-р техн. наук
Российская Федерация, 664033,
г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а
Тел.: 8 (3952) 42-58-37
E-mail: vasira@igc.irk.ru

ШАБАНОВА Е.В.

Старший научный сотрудник ФГБУН
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук,
д-р. физ.-мат. наук
Российская Федерация, 664033,
г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а
Тел.: 8 (3952) 42-58-37
E-mail: shev@igc.irk.ru

Применяемые сокращения:

IAG – International Association of Geoanalysts;
 AAA – атомно-абсорбционный метод анализа;
 АЭА – атомно-эмиссионный метод анализа;
 АЭА ДР – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом;
 АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
 ВИМС – Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, г. Москва;
 Восточно-Сибирский филиал ВНИИФТРИ – Восточно-Сибирский филиал Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений, г. Иркутск;
 ВСЕГЕИ – Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, г. Санкт-Петербург;
 ГКЗ СССР – Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых при Совете Министров СССР;
 ГСО – стандартный образец утвержденного типа (государственные стандартные образцы);

ГССО – Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов Российской Федерации (Государственная служба стандартных образцов);
 ИГЕМ АН СССР – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии академии наук СССР, г. Москва;
 ИГХ СО АН СССР – Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Академии наук СССР (в настоящее время ИГХ СО РАН), г. Иркутск;
 МЛЭ – межлабораторный эксперимент;
 МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
 ОСО – отраслевой стандартный образец;
 РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;
 СО – стандартный образец;
 СОП – стандартный образец предприятия;
 СССР – Союз Советских Социалистических Республик;
 СЭВ – Совет экономической взаимопомощи;
 США – Соединенные Штаты Америки;
 УКАР – система управления качеством аналитических работ.

Измерение химического состава многокомпонентных минеральных веществ является основой большинства исследований, выполняемых в науках о Земле (геология, геохимия, океанология, агрохимия и т.д.), а также в других научных и производственных областях (экологический мониторинг, поиск технологий, переработка сырья и отходов, энергетика, строительство и т.д.). Получение такой информации требует значительных финансовых затрат, минимизация которых возможна, если обеспечивается единство измерений при выполнении исследований в различных организациях разными аналитическими методами. Ранее внутрилабораторная воспроизводимость (прецизионность) результатов считалась вполне достаточной характеристикой качества аналитических методов, однако в середине прошлого века четко обозначилась проблема «несопоставимых результатов измерений», приводящая к снижению эффективности научных исследований и промышленных разработок.

Впервые факт больших (в 2–2,5 раза) межлабораторных расхождений в результатах химического и атомно-эмиссионного анализа (АЭА) горных пород на присутствующие макро- и микрокомпоненты по сравнению с внутрилабораторными был установлен в 1951 году. Сравнивали результаты, полученные для гранита G-1 и диабазы W-1 – первых стандартных образцов горных пород, которые были разработаны Геологической службой США [1, 2]. Это стало большой

неожиданностью как для аналитиков, так и для петрологов: межлабораторные расхождения результатов анализа одной и той же пробы оказались того же порядка, что и вариации состава близких, но петрографически разных пород.

Существенное превышение межлабораторных дисперсий над внутрилабораторными подтвердилось при проведении межлабораторного изучения составов других горных пород [3, 4]. Исследования по сравнению результатов аналитических методов и разработке стандартных образцов состава горных пород стали приоритетными (табл. 1). Опыт межлабораторных исследований показал, что ни один из аналитических методов не может гарантировать правильность результатов без проверки качества по природным стандартам, а не по искусственным смесям, приготовленным из химических реактивов. Интенсивное внедрение на практике новых аналитических, особенно физико-химических, методов нуждалось в единых природных образцах для градуирования методик и согласования результатов.

Стандартные образцы химического состава природных и техногенных сред представляют собой специальным образом приготовленные порошковые материалы, в которых с необходимой точностью установлено содержание (массовые доли) всех компонентов или части их.

В Советском Союзе работы по созданию СО горных пород были начаты в 1965 году после принятия постановления Правительства СССР «Об улучшении работы

по стандартизации в стране». В рамках Государственной службы стандартных образцов (ГССО) при Госстандарте СССР в научно-исследовательских институтах Академии наук и Министерства геологии были развернуты тематические исследования по повышению качества анализа минерального сырья, разработке стандартных образцов состава горных пород, применению ЭВМ при аттестации геостандартов.

В это же время заведующий лабораторией Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ АН СССР) В.Г. Хитров подготовил материал четырех образцов горных пород ультраосновного, основного, кислого и щелочного составов (табл. 1), которые были разосланы для выполнения аттестационных анализов в 53 научные и производственные организации СССР [3]. По результатам, полученным из 84 лабораторий (табл. 2), в этих СО установили содержания 15 макро- и около 40 микроэлементов. Собранные данные показали, что существовавшие на тот момент аналитические методики определения содержания гигроскопической и кристаллизационной воды, потерь после прокаливании, CO_2 , хлора и серы не обеспечили необходимый уровень точности резуль-

татов. Существенные межметодные расхождения (погрешности) были получены при определении кремния и фосфора. Отсутствовали методики количественного определения в горных породах Ag, B, Ba, Ge, Hf, Mo, W, Sc, Sn, Ta, Ti, PЗЭ, ЭПГ и других следовых элементов. Точность количественных и полуколичественных атомно-эмиссионных и химических результатов определения микроэлементов соответствовала 48 ± 12 и 59 ± 3 % отн. для 95 % доверительной вероятности. В представленных данных отсутствовали результаты рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-абсорбционной спектрометрии, так как в лабораториях эти методы еще недостаточно использовались.

Позднее накопленный в межлабораторном эксперименте (МЛЭ) опыт был использован при создании серии из 18 СО ультраосновного, основного, кислого и щелочного составов горных пород [3]. В это же время в Ленинградском университете был разработан стандарт сиенита Len-X [4]. Как основу планирования статистического эксперимента и его обработки данных использовали модель дисперсионного анализа с двуступенчатой классификацией наблюдений, предложенную В.В. Налимовым [5]:

Таблица 1

Первые межлабораторные сравнения аналитических результатов и первые стандартные образцы состава горных пород

Год	Порода, индекс СО	Организация-производитель
1951	Гранит G-1	Геологическая служба США
	Диабаз W-1	
1961	Сиенит SY-1	Канадская ассоциация прикладной спектроскопии
1963–1964	Тоналит T-1	Геологическая служба Танзании
1963–1966	Гранит GR, GA, GH	Центр петрографических и геохимических исследований Франции
	Базальт BR	
1964–1966	Гранит GM	Центральный геологический институт Германской Демократической Республики
	Базальт BM	
1965–1969	Гранодиорит «Рыжик»	Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Академии наук СССР
	Миаскит МИВ-1	
	Диабаз ДИМ-1	
	Перидотит ПИМ-1	
1970–1973	Гранит СГ-1	Сибирский филиал ВНИИФТРИ, Иркутск. Впервые три СО горных пород внесены в Госреестр СССР
	Габбро-диорит СГД-1	
	Трапп СТ-1	

Таблица 2

Сведения о лабораториях, выполнивших анализ четырех геостандартов ИГЕМ АН СССР в 1965 году

Вид анализа	Число лабораторий по видам анализа	Подчинение лабораторий	
		Производственные геологические организации	НИИ Министерства геологии, Академии наук, университетов и др.
Количественный анализ породообразующих элементов / компонентов:	35	16	19
химический	29	16	13
атомно-эмиссионный	6	0	6
Количественный анализ микроэлементов:	66	28	38
химический	29	15	14
атомно-эмиссионный	37	13	24
Полуколичественный дуговой атомно-эмиссионный анализ микроэлементов	42	18	24
ВСЕГО ЛАБОРАТОРИЙ	84	35	49
химический	34	17	17
атомно-эмиссионный	50	18	32

$$\sigma_1^2 \approx \sigma_n^2 + \frac{\sigma_T^2}{m} + \frac{\sigma_B^2}{mn},$$

где σ_1^2 – измеренная общая межлабораторная дисперсия, характеризующая среднюю правильность результатов;

σ_n^2 – теоретическая дисперсия, обусловленная факторами, действующими в межлабораторном статистическом ансамбле;

σ_T^2 – дисперсия, обусловленная влиянием времени (недели, месяцы);

σ_B^2 – дисперсия воспроизводимости результатов внутрилабораторных измерений;

m – число повторных анализов, разделенных временем;

n – число параллельных индивидуальных анализов.

Число лабораторий после исключения явного брака или промахов, по средним результатам которых измерялась выборочная дисперсия, обычно составляло от 15 до 30.

Обработка аттестационных результатов показала, что в общую межлабораторную дисперсию вклад межлабораторного фактора для макрокомпонентов составляет $\approx 90\%$, для микроэлементов $\approx 98\%$; вклад внутрилабораторного фактора – $1\div 10\%$ и обычно статистически незначим; вклад фактора времени практически незначим для главных макрокомпонентов, а для остальных

сильно варьирует от 1–3 до 15–20 %. Для всех методов, вне зависимости от лежащих в их основе химических и физических принципов, в общей дисперсии наблюдалось доминирование вклада межлабораторного фактора над временным и внутрилабораторным вкладами. Устойчивость во времени повторных результатов различных методов анализа оказалась разной, так как она зависит от способов градуирования, набора градуировочных образцов, а также множества других факторов, характеризующих как объект анализа, так и способы обработки измерений. Выполненные межметодные и межлабораторные сравнения результатов показали, что уровень качества геоанализа в СССР практически не отличается от установленного для США, Канады, Франции и Германии [3]. Было общепризнано, что создание и использование стандартных образцов состава, по аналогии с металлургической индустрией, является надежным способом повышения качества аналитических исследований геологических материалов. В 1969 году впервые появился ГОСТ 14263–69 «Общие требования к стандартным образцам веществ и материалов» [6], обобщивший опыт создания СО веществ и материалов, накопленный в СССР и в мировой практике.

В 1971 году в Восточно-Сибирском филиале ВНИИФТРИ под руководством профессора С.В. Лонциха были разработаны и аттестованы по содержанию

породообразующих элементов первые отечественные стандартные образцы состава трех горных пород в ранге государственных – ГСО (табл. 3). Эти работы положили начало созданию нового направления аналитической химии геологических материалов – метрологии анализа природного вещества – и разработке коллекции стандартных образцов природных и техногенных сред Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Академии наук СССР – ИГХ СО АН СССР (в настоящее время ИГХ СО РАН) [4]. В 1973 году была проведена аттестация альбитизированного гранита СГ-1А, траппа СТ-1А и габбро-эссекситового СГД-1А на ряд микроэлементов. В межлабораторном эксперименте приняли участие 45 организаций СССР. Общее число анализов, связанных с аттестацией 61 элемента в трех СО, составило более 10 000. Результаты были получены химическими методами (гравиметрия, титриметрия, фотоколориметрия (спектрофотометрия), полярография, амперометрия, флуориметрия, хроматография на бумаге) и физико-химическими методами (рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и нейтронно-активационный анализы). Недостаточное число независимых измерений и уровень их точности не позволили установить в образцах горных пород содержания U, Th, Ag, Au, As, W и РЗЭ – микроэлементов, имеющих индикаторное значение в геохимических исследованиях. ГСО нашли широкое применение в аналитической практике лабораторий, выполняющих анализ горных пород, и стимулировали развитие новых методов и методик анализа.

В 1975 году были разработаны еще три ГСО горных пород на гранитной, карбонатной и терригенной основах соответственно: СГ-2 – аляскитовый гранит, СИ-1 – доломитизированный известняк и СА-1 – алевролит. Контроль аттестационных результатов в лабораториях-участницах МЛЭ выполняли по зашифрованным образцам гранита СГ-1А, траппа СТ-1А и габбро СГД-1А. Новые данные, накопленные в период 1974–1981 годов (полученные при реализации межлабораторных экспериментов по созданию других типов СО и при проведении специальных экспериментов в ряде лабораторий страны), позволили в 1982–1983 годах провести доаттестацию образцов СГ-1А, СТ-1А и СГД-1А, которая учитывала сложившиеся к тому времени требования к аттестуемым метрологическим характеристикам [6]. Например, в аналитических лабораториях ИГХ СО АН СССР повторные измерения проводились при использовании для градуировки методик и контроля правильности результатов зашифрованных СО гранитов G-1,-2, диабазы W-1, базальта BCR-1 и андезита AGV-1, разработанных

Геологической службой США. В доаттестации приняли участие около 100 отечественных и зарубежных лабораторий [7], специализирующихся в области геоанализа. Привлечение достаточного большого числа лабораторий, использование новых методов анализа, например [8], и более корректная обработка данных с помощью привлечения непараметрической статистической обработки данных [4, 9–11] позволили существенно повысить надежность аттестованных характеристик СО, особенно содержаний редких и редкоземельных элементов, которые наиболее часто используются в геохимии как индикаторы. Кроме того, при анализе информации, накопленной в течение более 10 лет и увеличившейся в 2–3 раза по сравнению с исходной, был сделан вывод о стабильности СО состава горных пород СГ-1А, СТ-1А, СГД-1А и возможности их дальнейшего использования по целевому назначению. Некоторые отличия для аттестованных ранее содержаний и полученных при доаттестации в основном были вызваны привлечением дополнительных данных (табл. 3).

С 1981 по 1995 год работы по созданию государственных стандартных образцов природных сред (геостандартов) включены в планы Госстандартизации СССР. В этот период интенсивно обсуждаются вопросы построения рациональной номенклатуры и количества СО природных сред, формируются требования к изучению вещества, оценке химической неоднородности порошковых геостандартов, развивается теория, алгоритмическое и программное обеспечение способов обработки аттестационных результатов [4]. Стандартные образцы состава утверждает Научно-техническая комиссия Госстандарта перед включением в Государственный реестр средств измерений, раздел «Стандартные образцы». Международные работы курирует профильный комитет по сотрудничеству в области стандартизации Совета экономической взаимопомощи (СЭВ) [12]. Так, в 1981 году для стандартного образца щелочного агапитового гранита СГ-3 материал отбирают на массиве Хан-Богдин в Монголии и детально исследуют сотрудники ИГХ АН СССР. Планирование межлабораторного эксперимента и обработку аттестационных результатов осуществляют совместно с лабораторией оптического спектрального анализа и стандартных образцов (заведующий лабораторией профессор С.В. Лончих) сотрудники Иркутского государственного университета. В МЛЭ принимают участие геологические организации и университеты из Советского Союза (57), Германской Демократической Республики (4), Монголии (2), Венгрии, Болгарии, Польши, Чехословакии и Кубы (по одной организации). Применение стандартных образцов состава горных

Таблица 3

Элементы, содержание которых установлено в СО горных пород по итогам доаттестации 1983 года

Элементы / компоненты	Стандартный образец		
	СТ-1А	СГД-1А	СГ-1А
Новые данные не отличались от предыдущих либо имели статистически незначимые отличия – аттестованные содержания были оставлены без изменений	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, MnO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , H ₂ O ⁺ , B, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Ta, V, Zn, Zr	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, MnO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, H ₂ O ⁺ , B, Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, F, Ga, Ge, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, V, Zn, Zr	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , H ₂ O ⁺ , B, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, F, Ga, Ge, Li, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, Zn, Zr, W
	26	33	32
Переаттестованы или дополнительно аттестованы	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ., S, Ba, Be, Mo, As, Ce, Th, Y, Yb, U, W, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La, Lu	CaO, Fe ₂ O ₃ общ., P ₂ O ₅ , S, Ag, As, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Y, W	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ., CaO, MgO, S, Ag, Be, Cd, Mo, La, Ce, Lu, Pr, Nd, Sm, Ho, Tm, Yb, Y
	20	21	19
Рекомендованы дополнительно	Ag, Au, Tm, Er, Ho, Gd, Dy, Tb,	Au, Sb, Lu	Au, Sb, Eu, Tb, Dy, Er, Gd
	8	3	7

пород, руд, минералов, рыхлых и донных отложений, почв и растений признается правомерным в лабораториях геологических организаций стран-участниц СЭВ [12]. Разработанные в Советском Союзе, в частности в ИГХ АН СССР, геостандарты получают международное признание и популярность [13–15].

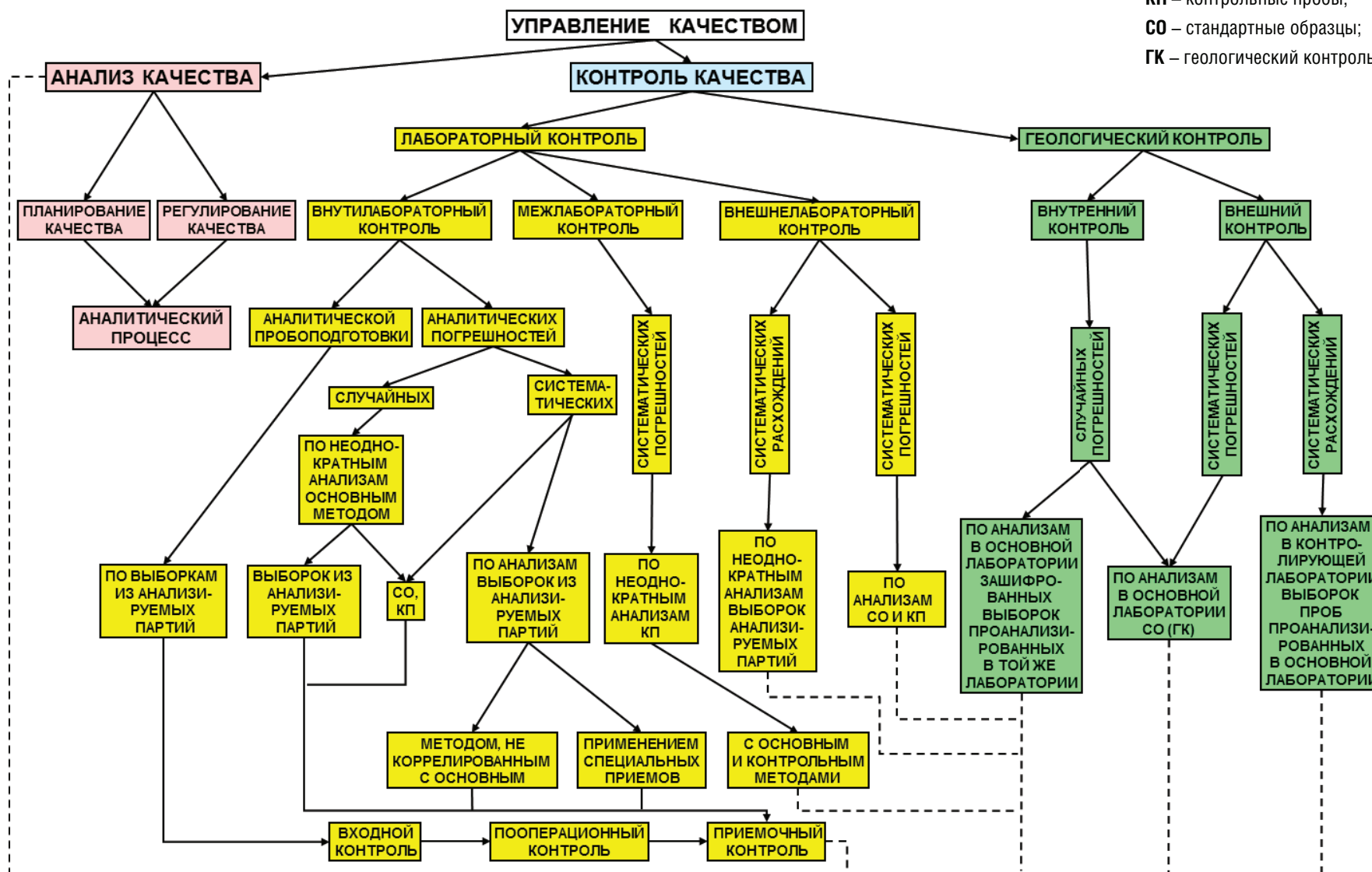
С этого времени стандартные образцы состава становятся необходимым звеном системы управления качеством аналитических работ (УКАР), разработанной в Министерстве геологии СССР [16, 17]. На рисунке (с. 22) приведена система УКАР Первого главного геологического управления «Союзгеологоразведка» и Всесоюзного научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ) [18]. Нормативно-технические документы Государственной комиссии по запасам (ГКЗ) предусматривают оценку качества аналитических определений полезных компонентов в разведочных пробах на основе использования СО отрасли или предприятий (ОСО или СОП) для градуирования аппаратуры и контроля качества результатов анализа на стадиях лабораторного и геологического контроля. Принимается решение о создании единой геохимической карты СССР [19]. Актуальность УКАР в геологической отрасли обусловлена широким размахом применения геохимических методов поисков минерального сырья на территории СССР [4, 17, 18,

20–22]. Геохимические методы применяются для оценивания состояния окружающей среды [23].

В этот период обеспечение единства измерений состава природных образцов рассматривается как первоочередная задача. Министерство геологии СССР массово оснащает лаборатории геологических организаций высокопроизводительным оборудованием советского производства для выполнения прямых физико-химических методов анализа (рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный, дуговой атомно-эмиссионный анализ и др.). Увеличивается потребность в матричных СО, которые отражают особенности минерального сырья конкретных месторождений и необходимы для градуирования спектрометров, разработки экспрессных методик анализа. При аттестации создаваемых ОСО и СОП предусматривается возможность использования меньшего числа методов и лабораторий-участниц МЛЭ, чтобы сократить сроки сбора и обработки аттестационных результатов [9–11, 16, 24]. Однако требования к величине погрешностей (неопределенности) аттестуемых характеристик (массовых долей элементов и компонентов) не становятся менее жесткими.

Создание стандартных образцов состава геоматериалов шло одновременно с теоретическими и прикладными разработками вопросов подготовки проб к анализу, метрологической оценки параметров аналитических

---- – линия обратной связи;
 КП – контрольные пробы;
 СО – стандартные образцы;
 ГК – геологический контроль



Система управления качеством анализов геологических проб [18]

методов, качества результатов лабораторных исследований, разработки классификации лабораторных методов анализа по точности результатов и т.д. [16]. В этих научно-методических работах, начатых профессором В.Г. Сочевановым, участвовали ведущие аналитики и геохимики страны Г.В. Остроумов, А.П. Соловов, В.В. Налимов, В.В. Недлер, С.В. Лонцих, Л.Е. Беренштейн, В.Г. Хитров, В.В. Аносов, Н.С. Масалович, Е.П. Осико, Б.Я. Юфа, В.А. Сапожников, Д.П. Налобин, Л.Н. Любимова, В.И. Малышев, Г.А. Сидоренко, В.А. Губанов, Г.М. Мкртчян, Я.Я. Кивисилла, В.Г. Тепляков, С.В. Григорян, В.А. Рудник, М.И. Толстой и многие другие. На основе систем УКАР проводилась оценка работы аналитических лабораторий путем их ведомственной аттестации, а затем и государственной аккредитации. Лабораторная служба Мингео СССР, в которой головной организацией являлся Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС), заняла одно из ведущих мест среди аналитических служб других отраслей промышленности благодаря внедрению в практику системы УКАР и широкой номенклатуры созданных геологических стандартных образцов, координационной и консультативно-контрольной деятельности научно-методических советов и школ повышения квалификации. В настоящее время система УКАР, включающая последовательность процедур контроля, алгоритмы обработки и оценивания качества аналитических данных, закреплена в современных отраслевых стандартах Министерства природных ресурсов и экологии РФ (ОСТ 41-08-XXX-2004). Используемые в этих нормативных документах алгоритмы обработки аналитических данных опираются на параметрическую статистику (дисперсионный анализ и статистика линейных связей), основанную на нормальном законе распределения [5, 16]. Однако при аттестации СО также используется непараметрическая статистика [4, 9–11]. Формирование алгоритмов применения СО закрепляется в ведомственных системах УКАР, которые опирались на использование коллекций стандартных образцов, номенклатура которых отражает типы изучаемого минерального сырья или объектов окружающей среды (С.В. Лонцих, Б.Я. Юфа, Л.Л. Петров и др.), методы анализа вещества (М.А. Коломийцев, Б.Я. Юфа, А.Т. Мартынов, Л.Д. Малюшко, И.Е. Васильева и др.) или составлялась по региональному принципу (Е.К. Козырева, В.Г. Тепляков, Г.М. Мкртчян, М.И. Толстой, Л.Л. Петров и др.) [20–22]. Проведение аналитических исследований в сфере охраны окружающей среды также стало опираться на создание стандартных образцов биологических материалов растительного про-

исхождения и субстратов животных и человека [30–33]. Вопросы теоретической и прикладной метрологии широко обсуждались на конференциях, симпозиумах, семинарах и школах, которые регулярно проводились Госстандартом, Академией наук и отраслевыми министерствами [20, 34, 35, 37–39].

В период с 1975 по 1982 год, когда еще не были сформулированы технические правила и принципы производства СО и статистических алгоритмов установления аттестованного значения и его неопределенности, то есть еще до публикации в 1989 году ISO Guide 35 (2nd edition) [40], при выполнении Канадского проекта сертификации стандартных материалов (Canadian Certified Reference Materials Project) по данным межлабораторного эксперимента были аттестованы 93 элемента (компонента) в 26 СО руд [41]. В 1977 году вышел первый номер журнала *Geostandards Newsletter*, основателем и редактором которого до 1997 года был К. Govindoraju. Цель журнала заключалась в информировании геологического сообщества о работах по созданию стандартных образцов для геоанализа. Редакторам этого журнала (современное название – *Geostandards and Geoanalytical Research*) принадлежит ведущая роль в организации конференций по аналогичной тематике и Международной ассоциации геоаналитиков (International Association of Geoanalysts, IAG) [42]. Сегодня задачами Международной ассоциации геоаналитиков являются продвижение геоинформационно-аналитических наук, поддержка исследований в области новых методов отбора и анализа геологических и экологических проб, совершенствование системы оценки неопределенности измерений и качества данных посредством профессионального тестирования, разработка и использование справочных материалов.

Начиная с 1996 года IAG осуществляет Программу профессионального тестирования лабораторий, выполняющих анализ геоматериалов, – (I) GeoPT [42]. За эти годы проведено 35 раундов и выполнены анализы 38 природных и техногенных образцов различного минерального состава, которые аттестованы как международные стандартные образцы на широкий круг элементов. Участие в проверке квалификации принимают более 80 университетских, научно-исследовательских и производственных лабораторий мира.

С 2008 года работает программа (II) GeoPT G-probe для микроанализа, предлагая испытательным лабораториям проанализировать натуральные и синтетические геологические материалы. Основное требование – при выполнении анализа использовать рутинные методики. Для оценки качества результатов анализа каждого элемента (компонента) сравнивают расчетное и назначенное

значения Z-счета, полученные при обработке выборки представленных всеми лабораториями результатов [43]. Функция Горвица (Horwitz) является эмпирической оценкой стандартного отклонения результатов, полученных от лабораторий-участников аттестационной программы, с целью градуации (выделения) исследовательских и рутинных данных при помощи определения Z-счетов (меток).

$$H_a = 0,01 \times C^{0,8495},$$

где C – концентрация как часть уравнения;

$$z\text{-счет(метка)} = \frac{|X - X_a|}{H_a},$$

где X – результат индивидуальной лаборатории,

X_a – опорное значение.

Предусмотрены следующие градуации:

$z \leq \pm 2$ – результат считается удовлетворительным;

$\pm 2 < z \leq \pm 3$ – качество измерений вызывает сомнения;

$z \geq \pm 3$ – результат неудовлетворительный.

Представленные лабораториями – участниками программы ГеоРТ данные используются для аттестации содержаний элементов в рассылаемых пробах [44].

Последняя четверть XX века – это период времени, когда метрология химического анализа геоматериалов формируется как самостоятельное научное направление аналитической химии.

За несколько последних десятилетий в аналитических лабораториях произошли значительные перемены. Они связаны с развитием и компьютеризацией аналитических приборов. Появились новые методические подходы к исследованию горных пород и руд, разработаны технологии выполнения новых экспрессных и высокочувствительных методов химического анализа вещества. Сменились представления в теории рудообразования, изменились технологии переработки руд и требования к их качеству [45]. Методы поисковой геохимии стали широко использоваться для оценки степени загрязнения природной среды вследствие антропогенного воздействия [46]. Однако цели, задачи и объекты исследований остались прежними, так как геоанализ – это комплекс различных аналитических методов, задачей которого является получение для наук о Земле и жизни достоверной аналитической информации об элементном, минеральном (соединения) и изотопном составе образцов. По-прежнему объектами геоанализа являются разнообразные природные и техногенные геосреды: горные породы, руды, минералы, рыхлые и донные отложения, почвы, биологические материалы растительного и животного происхождения,

вода и воздух. Специфические особенности и требования геоанализа обусловлены необходимостью определять широкий круг элементов и компонентов как в уникальных образцах (метеориты, лунный грунт), так и в тысячах рядовых проб за короткий срок (поисковые геологоразведочные работы, экологический мониторинг состояния окружающей среды или технологические задачи – скрининговые исследования).

В геоанализе используют разные лабораторные и полевые методы и методики для всего разнообразия как составов (матриц) объектов, так и широких диапазонов содержаний аналитов в каждом из них. Достоверные, сопоставимые между собой результаты разных аналитических методов нужны для надежной классификации объектов и вычисления значений геохимических «констант» (кларковые содержания элементов, составы минералов, предельно допустимые концентрации и т.п.), а также описания направления процессов, протекающих в природных и техногенных средах [16, 17, 22].

Повышение качества (надежности) аналитической информации остается актуальной задачей геоанализа. Одним из способов, направленных на обеспечение единства измерений и получение достоверной аналитической информации, является применение для градуирования методик анализа и контроля качества получаемых результатов стандартных образцов химического состава природных и техногенных сред. Приемы разработки СО в настоящее время доведены до государственных и международных рекомендаций и регламентов, например [47, 48]. Не менее важная роль принадлежит стандартным образцам при разработке экспрессных и высокопроизводительных инструментальных методов и аттестации новых аналитических методик [48]. Разнообразие лабораторных и полевых методов исследования состава объектов геоанализа велико. Выбор того или иного метода анализа зависит от многих условий: физического состояния отбираемой на анализ пробы, набора определяемых элементов или соединений и их содержания в исследуемой пробе, наличия в лаборатории того или иного аналитического оборудования и его производительности, химической посуды, реактивов и других факторов.

Современная парадигма элементного анализа геоматериалов, которую пропагандирует Международная ассоциация геоаналитиков [42] и поддерживают фирмы – производители аналитического оборудования, предполагает, что для исследования состава образцов достаточно использовать два аналитических метода: для определения макрокомпонентов – рентгенофлуоресцент-

ный анализ (РФА); для определения микроэлементов – масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). В некоторых случаях возможно применение атомно-абсорбционного анализа (ААА) или атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Ранее широко применявшиеся в науке и промышленности методы, такие как спектрофотометрия, высокоинформативная и экспрессная атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом (АЭА ДР), не рассматриваются, несмотря на то что уровень автоматизации и компьютеризации этих методов и перечисленных выше практически одинаков. Кроме того, физико-химические методы являются относительно новыми и предполагают использование стандартных образцов, адекватных по составу анализируемым пробам, для градуирования, контроля правильности результатов или профессионального тестирования лабораторий.

Так, оценку качества результатов анализа силикатных горных пород, в первую очередь методами МС-ИСП и РФА, демонстрирует представленная в [49] классификация элементов (табл. 4). Она основана на обработке данных, полученных в ходе проведения 21 раунда Программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT в 2001–2011 годах с числом лабораторий-участниц от 68 до 88. Обсуждаются результаты определения 83 элементов и компонентов, включая используемые для характеристики условий образования минералов и горных пород: LOI – потери после прокаливании;

содержание железа в низкой степени окисления Fe(II); CO₂ – углекислый газ и H₂O⁺ – кристаллизационная вода. Аналиты разделены на четыре группы по категориям качества в соответствии со значением Z-счета. Оказалось, что только 22 элемента определяются надежно в полном диапазоне концентраций ($z \leq \pm 2$). Удовлетворительными признаны определения 24 элементов в среднем диапазоне содержаний. Если их содержания низкие или высокие, результаты оказываются неудовлетворительными. Для определения 10 элементов (3-я категория) существуют рутинные методики анализа, но результаты неудовлетворительны для всего диапазона их содержаний. Надежные данные не представляется возможным получить и для еще 23 компонентов и элементов (4-я категория). Неудовлетворительное качество аналитических результатов зафиксировано для определений, несмотря на существование рутинных методик РФА, МС-ИСП, АЭС-ИСП (например, EPA, ASTM и т.д.) и большого количества стандартных образцов разнообразного силикатного состава, представленных в базах данных по СО [50–52 и др.]. Трудно согласиться, что, используя данные, которые оценены как некорректные ($z \geq 3$), можно было надежно аттестовать содержания более 50 элементов в СО горных пород и других объектов окружающей среды, а также изотопные составы и формы присутствия (минеральные фазы) некоторых элементов. Требуют переосмысления используемые для оценки качества результатов критические значения z-функции.

Таблица 4

Классификация элементов в соответствии с качеством их определения в силикатных горных породах по требованиям программы GeoPT [49]

Обобщенное представление, основанное на 70 % границе удовлетворительных результатов для данных, соответствующих $-2 < z < +2$	
Элементы (компоненты), для которых анализ является удовлетворительным в полном диапазоне концентраций	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MnO, Cs, Dy, Er, Eu, Ga , Hf, Ho, Lu, Nd , Pr, Sm, Sr , Tb, Tl , Tm, U, Y , Yb, Zn
Элементы (компоненты), для которых анализ при низкой / высокой концентрациях является неудовлетворительным	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ (total), MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ba , Be , Cd , Ce , Co , Gd , La , Li , Nb , Rb, Sb , Sc , Sn , Ta, Th, V , Zr
Элементы (компоненты), которые определяются рутинными методиками, но их анализ является неудовлетворительным на полном диапазоне концентраций	LOI, As , Bi , Cr , Cu , Ge , Mo , Ni , Pb , W
Элементы (компоненты), которые не определяются рутинным анализом и для которых оценивание не представляется возможным	Fe(II)O, H ₂ O ⁺ , CO ₂ , Ag , Au , B , Br, Cl, F , Hg, I, In, Ir, N, Os, Pd , Pt, Re, Rh, Ru, S, Se, Te

При разработке конкретных типов СО в межлабораторном эксперименте по сбору аттестационных данных, как рекомендуется в [53], нельзя ограничиваться только методами анализа, популярными в конкретный период времени. Должны быть представлены самые различные аналитические методы и методики, так как успешное достижение целей обеспечения единства измерений при выполнении междисциплинарных исследовательских проектов зависит от оптимального сочетания аналитических методов и используемых СО при экономически привлекательном соотношении «цена – объем и качество аналитической информации» [54–56 и т.д.]. В этой ситуации прямые многоэлементные методы анализа, не требующие изменения агрегатного состояния проб, оказываются наиболее экономически привлекательными. Например, методики атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом (АЭС ДР) [57, 58] обеспечивают получение данных удовлетворительного качества для 42 элементов (отмечены жирным шрифтом в табл. 4) в горных породах, почвах, донных отложениях разнообразного происхождения и состава (не только силикатного) в широком диапазоне содержаний при грамотном использовании существующих коллекций геостандартов. Эти методики разработаны и выполняются на спектрометрах, модернизированных ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [59]. Список включает элементы, определение которых рекомендуемыми методами РФА и МС-ИСП является неудовлетворительным или оценивание не представляется возможным. Высокий уровень компьютеризации прямых методик дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии [58] и пламенной фотометрии [60] существенно расширил возможности их использования при выполнении аттестационных исследований материала СО, а также при изучении его однородности, стабильности и прослеживаемости к существующим СО. Надежное градуирование методик и контроль точности результатов обеспечивается применением по определенным алгоритмам большого набора национальных и международных стандартных образцов для геоанализа.

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости совершенствования принципов разумного (рационального) комплексования широкого круга аналитических методов и системы управления их качеством на основе регламентированного применения комплекта СО. При этом номенклатура и количество стандартных образцов в комплекте (для градуирования – обучающая выборка СО, для контроля правильности результатов – тестовая выборка) должны соответствовать по количеству типов и определяемым элементам (компонентам) целям и задачам конкретного исследования.

Согласованность СО из обучающей и тестовой выборок является обязательным условием составления комплекта СО, обеспечивающего стандартизацию условий получения аналитической информации для оценки фоновых значений и ПДК элементов. Теоретические исследования и разработки в этом направлении сопровождали и сопровождают выполнение региональных проектов Международной ассоциации прикладной геохимии в России [33, 61], Китае [62, 63], странах Европы [54, 55]. Реализация проектов по изучению состава лесных почв [54, 55], почв сельскохозяйственных угодий и их плодородия [56] предусматривает оценку форм присутствия (водорастворимая, кислоторастворимая, подвижная, карбонатная и т.д.) эссенциальных и токсичных элементов [64–69] и определение изотопных составов ряда элементов [69, 71–74]. Разработка СО почв, в которых содержания форм разной биодоступности аттестованы, крайне затруднительна, так как процедуры выделения из разнотипных почв индивидуальных форм элементов или их групп недостаточно унифицированы. В этой ситуации выборки данных неоднородны, и установление среднего значения и его неопределенности проблематично [55, 64]. В настоящее время количество разработанных СО на формы элементов недостаточно. Также практически отсутствуют геохимические многоэлементные стандарты сопряженных сред для системных наблюдений в постоянных географических точках (станциях), например: вода – гидробионты – водные растения – донные отложения; горные породы – рыхлые отложения – почва – наземные растения – воздух. Развитие медицинской геологии [56] при разработке новых СО почв и продуктов питания [75] требует фокусировки усилий на аттестации низких уровней общего содержания, форм и изотопных составов элементов и органических соединений.

Определение состава минеральных фаз в СО порошковых геологических объектов остается сложной задачей, несмотря на возможность одновременного определения валового содержания и формы нахождения элемента рентгенофлуоресцентным методом [76]. Индикаторное для классификации условий образования пород соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} воспроизводится в зашифрованных СО не всегда убедительно при использовании как титриметрических и спектрофотометрических, так и рентгенофлуоресцентной методик [77].

Возможность одновременного определения состава и размера минеральных фаз демонстрируют такие аналитические методы, как рентгеновский микронзондовый анализ (РСМА) [78], автоматизированная минералогия на основе «безэталоных» методов РСМА [79], лазерно-

индуцированная эмиссионная спектрометрия [80, 81], сцинтилляционная атомно-абсорбционная [82] и атомно-эмиссионная спектрометрия [83]. Для градуировки этих методов необходимы многопараметрические СО с аттестованными характеристиками состава минеральных фаз, их размера и количества каждой фазы. Методы создания многопараметрических стандартных образцов состава и свойств обсуждаются в [84–86], но для геоанализа разработка многопараметрических СО пока является перспективой.

За прошедшие 50 лет количество природных СО для геоанализа увеличилось более чем в 100 раз (рудное и нерудное сырье, почвы, осадки, илы, сельскохозяйственные продукты, воды и др.) [12, 87]. Однако их доля в общем числе типов СО по-прежнему практически не превышает 10 %, несмотря на широчайшее разнообразие матриц природных сред, в том числе измененных под влиянием техногенеза. Применение СО обеспечивает как градуировочные, так и широкие измерительные возможности всех современных методов и методик химического анализа вещества; разработку новых аналитических методов и аттестацию методик анализа; их рациональный выбор или комплексирование с целью достижения наилучшего и экономически выгодного потребительского результата. Тем не менее остаются проблемы повышения эффективности применения существующих СО и планирования разработок новых СО для различных аналитических методов и типов анализируемых объектов, в целях обеспечения надежности аналитической информации, используемой в геоинформационных науках и промышленности. Для их решения в теоретической и прикладной сферах следует объединить усилия химиков-аналитиков, специалистов из сообществ потребителей аналитических данных (геологов, геохимиков, минералогов, обогащателей, металлургов, технологов, экологов, агрономов, фармацевтов и т.д.) и метрологов.

Плодотворной основой междисциплинарных исследований по проблеме создания и применения СО в геоанализе может стать концепция робастного планирования качества G. Taguchi [88]. Ее суть заключается в том, что качество продукта (в нашем случае это СО, метод и результат анализа) признается характеристикой, внутренне присущей объекту, и определяется функцией потерь, описывающей, что теряет общество от производства «некачественного» продукта. Мы привыкли к оценке качества, когда компоненты и сам продукт удовлетворяют предписанным ограничениям. Это традиционный подход, заложенный во всех нормативных документах по качеству аналитических работ, включая разработку СО. В этой ситуации инспекции по проверке ограничений не добавляют качества, делая продукт более дорогим. Методы робастного планирования представляют собой один из принципиально новых подходов к решению вопросов повышения качества с одновременным снижением расходов. Генити Тагучи развил идеи математической статистики, относящиеся к статистическим методам планирования эксперимента, соединив математической зависимостью экономические затраты и качество, введя понятие функции потерь качества – Taguchi quality loss function (QLF). Методология робастного планирования эксперимента в области обеспечения качества опирается на признание фактора неравноценности значений показателя внутри допуска, так как на качество влияет само значение целевой функции и ее вариация. Поэтому необходимо непрерывное планирование качества продукта и повышение профессионализма исполнителей при анализе обратных связей в системе контроля качества результатов анализа проб и СО (рис. на с. 22). Это позволяет выяснить, какие факторы вносят наиболее важный вклад в отклик системы (метод, методика), и описать надежность целевого продукта – результатов геоанализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dennen W.H., Ahrens L.H., Fairbairn H.W. Spectrochemical analysis of major constituents in minerals and rocks // A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. 1951. Pp. 25–52. (Bull. USGS. No. 980).
2. Schleht W.G., Stevens R.E. Results of chemical analysis of samples granite and diabase // A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. 1951. Pp. 7–24. (Bull. USGS. No. 980).
3. Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / В.Г. Хитров [и др.]. М.: Наука, 1985. 302 с.
4. Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1988. 277 с.
5. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
6. ГОСТ 14263–69. Общие требования к стандартным образцам веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1970. 10 с.
7. Abbey S., Govindaraju K. Analytical Data on Three Rock Reference Samples from the Institute of Geochemistry, Irkutsk, USSR // Geostandards Newsletter. 1978. Vol. 2. No. 1. Pp. 15–22.

8. Пархоменко В.С. Анализ состава стандартных образцов геологических проб на основе высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии // Спектрометрические методы анализа в геохимии. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1980. С. 18–30.
9. Сапожников В.А., Налобин Д.П., Фирсанов В.А. Устойчивые оценки метрологических характеристик СО по данным межлабораторного эксперимента // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов здравоохранения и окружающей среды: материалы Междунар. симпозиума. М., 1979.
10. Юфа Б.Я., Гринзайд Е.Л., Надежина Л.С. Некоторые вопросы обработки результатов анализа стандартных образцов: матер. Всесоюз. конф. «Новые методы спектрального анализа». Иркутск: АН СССР, 1981. С. 172.
11. Берковиц Л.А., Григорьев В.А., Фадеев В.Г. Теоретическое исследование и математическое моделирование межлабораторного эксперимента с целью разработки эффективных алгоритмов аттестации стандартных образцов. НТО № 0283.0021359. Иркутск, 1982.
12. Семенко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. М.: Изд-во стандартов, 1990. 288 с.
13. Govindoraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 170 International Reference Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals // Geostandards Newsletter. 1984. Vol. VIII: Special Issue, July. 90 p.
14. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. 1987. 204 с.
15. Govindoraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 1272 Geostandards // Geostandards Newsletter. 1989. Vol. XIII: Special Issue, July. 113 p.
16. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.
17. Юфа Б.Я. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях. Л.: М-во геологии СССР, ВСЕГЕИ, 1979. 54 с.
18. Юфа Б.Я., Потапов К.И. Управление качеством анализов геологических проб // Сб. тез. докл. рабочего совещания научно-исследовательских и производственных геологических организаций Кавказа «Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований». Ереван, 14–15 марта 1984 г. С. 6–9.
19. Геохимическая карта территории СССР. Масштаб 1:10 000 000 : объяснительная записка / Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ); гл. ред. А.А. Смыслов. Л.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1985. 69 с.
20. Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований // Сб. тез. докл. рабочего совещания научно-исслед. и производственных геологических организаций Кавказа «Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований». Ереван, 14–15 марта 1984 г. 61 с.
21. Геохимическая специализация магматических и метаморфических комплексов докембрия Белоруссии и Прибалтики / А.С. Махнач [и др.]. Минск: Наука и техника, 1978. 148 с.
22. Геохимические методы поисков рудных месторождений. Ч. 1, 2 / под ред. В.В. Поликарпочкина. Новосибирск: Наука, 1982.
23. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 299 с.
24. Симаков В.А., Кордюков С.В. Применение стандартных образцов состава при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе твердых полезных ископаемых // Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 11–15.
25. ОСТ 41–08–265–2004. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2004. 80 с.
26. Гринзайд Е.Л., Юфа Б.Я. Некоторые вопросы аттестации и применения стандартных образцов состава // Тез. докл. Второго симпоз. по стандартным образцам. Свердловск, 1974. С. 9–10.
27. Синтетические стандартные образцы для контроля окружающей среды методом нейтронного активационного анализа / М.А. Коломийцев [и др.]. // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения материалов здравоохранения и охраны окружающей среды: Тез. междунар. симпоз. М., 1979. С. 64–65.
28. Судов Б.А., Мкртчян Г.М., Мартиросян М.Я. Принципы создания региональной системы стандартных образцов горных пород // Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований: Тез. докл. совещ. Ереван, 1984. С. 32–35.
29. Петров Л.Л., Лончих С.В. О номенклатуре стандартных образцов для контроля правильности и градуирования методик анализа при геохимических поисках // Геология и геофизика. 1986. № 8. С. 126–129.
30. Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов здравоохранения и окружающей среды: Тез. докладов Междунар. симп. М., 1979. 86 с.

31. *Шпакова С.П.* К обоснованию необходимости создания стандартных образцов для охраны окружающей среды // Тез. докл. Второго симпозиума по стандартным образцам. Свердловск, 1974. С. 42.
32. Определение микроэлементов в природных средах. Аналитические исследования и проблемы (на примере Байкальского региона). Аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1994. 84 с. (Сер. Экология. Вып. 30).
33. Обеспечение достоверности аттестации многоэлементных стандартных образцов природных сред / Л.Л. Петров [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. № 3. С. 261–267.
34. Второй симпозиум по стандартным образцам: Тез. докладов II Межотраслевого симпозиума «Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения производства и потребления материалов» / под ред. А.Б. Шаевича. Свердловск, 1974. 48 с.
35. Вопросы прикладной геохимии и петрофизики: сб. статей / ред. М.И. Толстой, Ю.Л. Гасанов, Я.Н. Белевцев [и др.]. Киев: Вища школа, 1977. 134 с.
36. Методы спектрального анализа минерального сырья: сб. статей. Ч. 1, 2. Новосибирск: Наука, 1984.
37. Стандартизация и метрология: Материалы Всеакадемического семинара по проблемам стандартизации и метрологии. Ташкент: Фан, 1986. 212 с.
38. Стандартизация и метрология: Тез. докл. V Всеакадемической школы по проблемам стандартизации и метрологии. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1987. 146 с.
39. Стандартизация и метрология: Материалы VI Всеакадемического семинара по проблемам стандартизации и метрологии. Вильнюс: Изд-во ЦНТИ, 1988. 200 с.
40. ISO Guide 35 – Certification of reference materials – General and statistical principles (2nd edition). International Organization for Standardization (Geneva). 1989. 32 p.
41. *Abbey S.* Studies in standard samples of silicate rocks and minerals, 1960–1982 // Geol. Serv. Can. Pap. 1983, vol. 83, No. 15. 114 p.
42. International Association of Geoanalysts. URL: www.geoanalyst.org.
43. *Horwitz W., Albert R.* Precision in analytical measurements: expected values and consequences in geochemical analyses // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1995. Vol. 351. Pp. 507–511.
44. *Kane J.S.* Experience of the International Association of Geoanalysts as a Certifying Body // Geostandards and Geoanalytical Research. 2010. Vol. 34. No. 3. Pp. 215–230.
45. Фундаментальные основы формирования ресурсной базы стратегического сырья (Au, Ag, Pt, Cu, редкие элементы и металлы) / под ред. Н.С. Бортникова. М.: ГЕОС, 2012. 340 с.
46. Прогнозно-поисковая геохимия – современное состояние и перспективы развития (к 100-летию со дня рождения профессора А.П. Соловова). М.: ИМГРЭ, 2008. 340 с.
47. ГОСТ Р 8.694–2010 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие и статистические принципы определения метрологических характеристик (Руководство ISO 35:2006, MOD). М.: Стандартинформ, 2012. 78 с.
48. РМГ 61–2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК издательство стандартов, 2010. 62 с.
49. *Potts Ph.J., Webb P.C., Thompson M.* An assessment of performance in the routine analysis of silicate rocks based on an analysis of data submitted to the GeoPT proficiency testing programme for geochemical laboratories (2001–2011) // Geostandards and Geoanalytical Research. 2013. Vol. 37. No. 3. Pp. 403–416.
50. GeoREM, GeoReM database for reference materials of geological and environmental interest. URL: georem.mpch-mainz.gwdg.de/start.asp.
51. NIST Standard Reference Materials (SRM). URL: www.nist.gov/srm.
52. COMAR international database for certified reference materials. URL: www.comar.bam.de/en.
53. *Schmidt A.* Accreditation of reference material producers or certification of reference materials? The point of view of European product certification Bodies // Accred. Qual. Assur. 2003. No. 8. Pp. 413–414.
54. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests // <http://icp-forests.net>.
55. Quality assurance and quality control in forest soil analysis: a comparison between European soil laboratories / N. Cools [et al.] // Accred. Qual. Assur. 2004. No. 9. Pp. 688–694.
56. The emerging field of medical geology in brief: some examples / B.J. Buck [et al.] // Environ. Earth Sci. 2016. Vol. 75. No. 449. 13 p.
57. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 14–24.
58. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред / И.Е. Васильева [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1(II). С. 22–29.

59. ООО «ВМК-Оптоэлектроника»: сайт [Электронный ресурс] // URL: www.vmk.ru (дата обращения: 31.07.2015).
60. Использование спектрометра Колибри-2 для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах / Е.В. Шабанова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1(II). С. 98–104.
61. Koval P.V., Burenkov E.K., Golovin A.A. Introduction to the program Multipurpose Geochemical Mapping of Russia // J. Geochem. Exp. 1995. Vol. 55. Pp. 115–123.
62. Wang X., Zhang Q., Zhou G. National-scale geochemical mapping project in China // Geostandards and Geoanalytical Research. 2007. Vol. 3. No. 4. Pp. 311–320.
63. Yan M., Cheng Zh. Study and application of geochemical reference materials in Institute of geophysical and geochemical exploration (IGGE), China // Geostandards and Geoanalytical Research. 2007. Vol. 3. No. 4. Pp. 301–309.
64. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “hotspots” remain in 2010 / H. Harmens [et al.] // Environmental Pollution. 2015. Vol. 200. Pp. 93–104.
65. Kot A., Namiesnik J. The role of speciation in analytical chemistry // Trends in analytical chemistry. 2000. Vol. 19. No. 2+3. Pp. 69–79.
66. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters / K. Robards [et al.] // Analytica Chimica Acta. 1994. Vol. 287. Pp. 147–190.
67. Rosa A. H., Rocha J. C., Burba P. Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat characterized by competitive extractants // ICP Inf. Newslett. 2003. Vol. 29. No. 1. P. 18.
68. Hirata S., Toshimitsu H. Arsenic speciations of marine samples by HPLC-ICPMS // ICP Inf. Newslett. 2005. Vol. 30. № 9. P. 881.
69. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by the combination of solid phase extraction and spectrophotometry / I. Narin [et al.] // Congr. ISTISAN. 2005. No. C3. P. 29.
70. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments / A.T. Reis [et al.] // Talanta. 2012. Vol. 99. Pp. 363–368.
71. Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization / M. Rumayor [et al.] // Chemosphere. 2015. Vol. 119. Pp. 459–465.
72. Lead isotopic compositions of ash sourced from Australian bushfires / L.J. Kristensen [et al.] // Environmental Pollution. 2014. Vol. 190 Pp. 159–165.
73. Bromine isotope ratio measurements in seawater by multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry with a conventional sample introduction system / J.S. de Gois // Anal Bioanal Chem. 2016. Vol. 408. No. 2. Pp. 409–416.
74. Irrgeher J., Prohaska T. Application of non-traditional stable isotopes in analytical ecogeochemistry assessed by MC ICP-MS – A critical review // Anal Bioanal Chem, 2016. Vol. 408. № 2. Pp. 369–385. DOI 10.1007/s00216-015-9025-3.
75. Wolf W.R. History of reference materials for food and nutrition metrology: as represented in the series of BERM symposia // Anal. Bioanal. Chem. 2010. Vol. 397. Pp. 413–421.
76. Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элемента в твердом теле рентгенофлуоресцентным методом // Журн. аналитич. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 817–824.
77. Исследование стабильности материала стандартных образцов состава горных пород СГ-3, ССЛ-1, СИ-2 и СИ-3 / И.Е. Васильева [и др.] // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 13–30.
78. Borkhodoev V.Y. Assessment of reference samples homogeneity in electron microprobe analysis // X-Ray Spectrometry. 2010. Vol. 39. No. 1. Pp. 28–31.
79. Кнауф О.В. Автоматическая минералогия – поиск редких фаз, классификация руд и контроль качества. Компания FEI, Нидерланды. RMS DPI 2012-1-133-0 // Рос. минералог. общ-во [сайт]. URL: www.minsoc.ru/2012-1-133-0 (дата обращения: 08.06.2014).
80. A Review of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Geological Materials / Qiao Shujun [et al.] // Applied Spectroscopy Reviews. 2015. Vol. 50. No. 1. Pp. 1–26. DOI: 10.1080/05704928.2014.911746.
81. Sylvester P. Laser-Based Analyses for Geochemistry and Geochronology // Geostandards and Geoanalytical Research. 2014. Vol. 38. No. 3. Pp. 251–252. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2014.12046.x.
82. Дроков В.Г., Морозов В.Н., Разин Л.В. Атомно-абсорбционный вариант оптического сцинтилляционного анализа геолого-поисковых проб на элементы платиновой группы // Журн. анал. химии. 1991. Т. 46. № 8. С. 1601–1605.
83. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(II). С. 24–33.

84. Казанцев В.В., Васильев А.С. Исследование методов и средств создания многопараметрических стандартных образцов состава и свойств покрытий // Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 42–46.
85. Создание стандартных образцов состава, толщины и поверхностной плотности нанопокровов пермаллоя на кремнии / Е.П. Собица [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 8. С. 64–68.
86. Создание стандартных образцов состава и свойств коллоидного раствора наночастиц серебра / Е.В. Осинцева [и др.] // Стандартные образцы. 2012. № 1. С. 43–52.
87. Мировые тенденции в области стандартных образцов и концепция развития государственной службы стандартных образцов (Часть 1) / Е.В. Осинцева [и др.] // Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 6–26.
88. Гуру качества // Регистр-Консалтинг [сайт]. URL: www.regcon.ru/index.php/biblioteka/polezno-znat/456-guru-kachestva (дата обращения: 30.04.2016).

The article is received: 10.05.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-16-35

УДК 006.9.53.089.68

THE ROLE AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF CHEMICAL COMPOSITION OF NATURAL AND MAN-MADE ENVIRONMENTS IN GEOANALYSIS

I.E. Vasileva, E.V. Shabanova

Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

1A ulitsa Favorskogo, Irkutsk, 664033, Russian Federation

Tel.: 8 (3952) 42-58-37, e-mail: vasira@igc.irk.ru

Emergence of requirements in the certified reference materials (CRMs) to perform chemical analysis of natural and man-made environments (geoanalysis); and formation of requirements to accuracy of results and quality management systems analysis are shown in the historical aspect. Creation of the multi-parameter CRMs of composition, size and quantity of mineral phases for geoanalysis are presented as new outlook.

Key words: chemical analysis of geological materials, certified reference materials, interlaboratory test.

✓ **When quoting reference:** Vasileva I.E., Shabanova E.V. Rol i perspektivy razvitiia standartnykh obraztsov khimicheskogo sostava prirodnnykh i tekhnogennykh sred v geoanalize [The role and prospects of development of certified reference materials of chemical composition of natural and man-made environments in geoanalysis]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2016, No. 2, pp. 16–35. (In Russian). DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-16-35.

REFERENCES

1. Dennen W.H., Ahrens L.H., Fairbairn H.W. Spectrochemical analysis of major constituents in minerals and rocks. *A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks*. 1951, pp. 25–52. (Bull. USGS. No. 980).
2. Schleht W.G., Stevens R.E. Results of chemical analysis of samples granite and diabase. *A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks*. 1951, pp. 7–24. (Bull. USGS. No. 980).

3. Khitrov V.G. et al. *Nadezhnost' analiza gornyx porod (fakty, problemy, resheniia)* [Reliability of rock analysis (facts, problems, solutions)]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 302 p. (In Russian).
4. Lontsikh S.V., Petrov L.L. *Standartnye obratzsy sostava prirodnnykh sred* [Reference samples of natural media]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sib. otделение, 1988, 277 p. (In Russian).
5. Nalimov V.V. *Primenenie matematicheskoy statistiki pri analize veshchestva* [Application of mathematical statistics in the analysis of substance]. Moscow, Fizmatizdat Publ., 1960, 430 p. (In Russian).
6. GOST 14263–69 GSI. Obshchie trebovaniia k standartnym obratzsam veshchestv i materialov [State system for ensuring the uniformity of measurements. General requirements for reference materials for substance and materials]. Moscow, 1969, 10 p. (In Russian).
7. Abbey S., Govindaraju K. Analytical Data on Three Rock Reference Samples from the Institute of Geochemistry, Irkutsk, USSR. *Geostandards Newsletter*, 1978, vol. 2, No. 1, pp. 15–22.
8. Parkhomenko V.S. Analiz sostava standartnykh obratstov geologicheskikh prob na osnove vysokorazreshaiushchei poluprovodnikovoi gamma-spektrometrii [Analysis of the composition of standard samples of geological samples based on high-resolution semiconductor gamma-spectrometry]. *Spektrometricheskie metody analiza v geokhimii – Spectrometric methods of analysis in Geochemistry*. Novosibirsk, Institute of Geology and Geophysics, SB AS USSR, 1980, pp. 18–30. (In Russian).
9. Sapozhnikov V.A., Nalobin D.P., Firsanov V.A. Ustojchivye otsenki metrologicheskikh kharakteristik SO po dannym mezhlaboratornogo ékspérimenta [Robust estimate of the metrological characteristics using data of interlaboratory experiment]. *Standartnye obratzsy v sisteme metrologicheskogo obespecheniia kachestva materialov zdavookhraneniia i okruzhaiushchei sredy: materialy Mezhdunarodnogo simpoziuma – International symposium "Standard samples in the system of metrological quality assurance materials of health and environment"*. Moscow, 1979. (In Russian).
10. Ufa B.Ya., Grinzaid E.L., Nadezhina L.S. Nekotorye voprosy obrabotki rezultatov analiza standartnykh obratstov [Some problems of processing analytical result of standard samples]. *Novye metody spektralnogo analiza: Materialy Vsesoiuznoy konferentsii – USSR Conference "New methods of spectral analysis"*. Irkutsk, AS USSR, 1981, p. 172. (In Russian).
11. Berkovits L.A., Grigor'ev V.A., Fadeev V.G. *Teoreticheskoe issledovanie i matematicheskoe modelirovanie mezhlaboratornogo ékspérimenta s tsel'u razrabotki éffektivnykh algoritmov attestatsii standartnykh obratstov* [Theoretical study and mathematical modeling of inter-laboratory experiment with the aim of developing efficient algorithms for certification of standard samples]. NTO No. 0283.0021359, Irkutsk, 1982. (In Russian).
12. Semenko N.G., Paneva V.I., Lahkov V.M. *Standartnye obratzsy v sisteme metrologicheskogo obespecheniia izmerenij* [Standard samples in the system of metrological assurance of measurements]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1990, 288 p. (In Russian).
13. Govindoraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 170 International Reference Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals. *Geostandards Newsletter*, 1984, vol. VIII: Special Issue, July, 90 p.
14. Arnautov N.V. *Standartnye obratzsy khimicheskogo sostava prirognnykh mineral'nykh veshchestv* [Standard samples of chemical composition of natural mineral substances]. Novosibirsk, Institute of Geology and Geophysics, SB AS USSR, 1987, 204 p. (In Russian).
15. Govindoraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 1272 Geostandards. *Geostandards Newsletter*, 1989, vol. XIII: Special Issue, July, 113 p.
16. Ostroumov G.V., ed. *Metodicheskie osnovy issledovaniia khimicheskogo sostava gornnykh porod, rud i mineralov* [Methodological foundations of the study of the chemical composition of rocks, ores and minerals]. Moscow, Nedra Publ., 1979, 400 p. (In Russian).
17. Ufa B.Ya. *Metrologicheskoe obespechenie kachestva rabot pri regionalnykh geokhimicheskikh issledovaniiax* [Metrological assurance of quality of works during regional geochemical studies]. Leningrad, The Ministry of USSR Geology, VSEGEI, 1979, 54 p. (In Russian).
18. Ufa B.Ya., Potapov K.I. Upravlenie kachestvom analizov geologicheskikh prob [Quality control analyses of geological samples]. *Sbornik tezisov dokladov rabochego soveshchaniia nauchno-issledovatel'skikh i proizvodstvennykh geologicheskikh organizatsij Kavkaza "Metrologicheskoe obespechenie spektrogeokhimicheskikh issledovaniij"* – Proceeding workshop of scientific research and production geological organizations of the Caucasus "Metrological ensuring spectrogeochemistry researchts", Yerevan, 1984, 6–9 pp. (In Russian).
19. Smyslov A.A., ed. *Geokhimicheskaja karta territorii USSR. Masshtab 1:10 000 000 : ob'iasnitelnaia zapiska* [Geochemical map of the territory of the USSR. Scale 1:10 000 000 : explanatory note]. Leningrad, VSEGEI Publ., 1985, 69 p. (In Russian).
20. Metrologicheskoe obespechenie spektrogeokhimicheskikh issledovaniij [Metrological ensuring spectrogeochemistry researchts]. *Sbornik tezisov dokladov rabochego soveshchaniia nauchno-issledovatel'skikh i proizvodstvennykh geologicheskikh organizatsij Kavkaza "Metrologicheskoe obespechenie spektrogeokhimicheskikh issledovaniij"* – Proceeding workshop of scientific research and production geological organizations of the Caucasus "Metrological ensuring spectrogeochemistry researchts", Yerevan, 14–15 March 1984, 61 p. (In Russian).
21. Makhnach A.S., Vaitekunas A.K., Vasil'ev V.A., Davidiv M.N. et al. *Geokhimicheskaja spetsializatsiia magmaticheskikh i metamorficheskikh kompleksov dokembriia Belorussii i Pribaltiki* [Geochemical specialization of magmatic and metamorphic complexes of the Precambrian of Belarus and the Baltic States]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1978, 148 p. (In Russian).

22. Polikarpochkin V.V., ed. *Geokhimicheskie metody poiskov rudnykh mestorozhdenij*. Chast' 1, 2 [Geochemical methods of prospecting for ore deposits. Parts 1, 2]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1982. (In Russian).
23. Kovalskii V.V. *Geokhimicheskaja ekologiya* [Geochemical ecology]. Moscow, Nauka Publ., 1974, 299 p. (In Russian).
24. Simakov V.A., Kordukov S.V. Primenenie standartnykh obraztsov sostava pri rentgenospektralnom analize tvrdykh poleznykh iskopaemykh [The use of standard samples of composition with x-ray fluorescent analysis of solid minerals]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2013, No. 4, pp. 11–15. (In Russian).
25. OST 41–08–265–2004. Statisticheskij kontrol tochnosti (pravilnosti i pretsizionnosti) rezultatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza [Statistical control of accuracy (correctness and precision) of results of quantitative chemical analysis], Moscow, Izdatel'stvo FNMTs VIMS, 2004. 80 p. (In Russian).
26. Grinzaid E.L., Ufa B.Ya. Nekotorye voprosy attestatsii i primeneniia standartnykh obraztsov sostava [Some problems of certification and application of reference materials of composition]. *Tezisy dokladov Vtorogo simpoziuma po standartnym obraztsam* – Proceeding 2nd symposium on reference materials, Sverdlovsk, 1974, pp. 9–10. (In Russian).
27. Kolomiitsev M.A., Ambahdanishvili T.S., Dundua V.Yu. et al. Sinteticheskie standartnye obraztsi dlia kontrolya okruzhaiushchej sredy metodom nejtronnogo aktivatsionnogo analiza [Synthetic reference materials for environmental monitoring by neutron activation analysis]. *Standartnye obraztsy v sisteme metrologicheskogo obespecheniya materialov zdoravookhraneniia i okhrany okruzhaiushchej sredy: Tezisy mezhdunarodnogo simpoziuma* – Proceeding International symposium “Reference materials in system of metrological assurance materials of health and environmental protection”, Moscow, 1979, pp. 64–65. (In Russian).
28. Sudov B.A., Mkrtchian G.M., Martirosian M.Ya. Printsipy sozdaniia regionalnoj sistemy standartnykh obraztsov gornykh porod [The principles of creating a regional system of reference materials of rocks]. *Metrologicheskoe obespechenie spektrogeokhimicheskikh issledovanij: Tezisy dokladov soveshchanij* – Proceeding workshop of scientific research and production geological organizations of the Caucasus “Metrological ensuring spectrogeochemistry researches”, Yerevan, 1984, pp. 32–35. (In Russian).
29. Petrov L.L., Lontsikh S.V. O nomenklature standartnykh obraztsov dlia kontrolya pravilnosti i graduirovaniia metodik analiza pri geokhimicheskikh poiskakh [On the nomenclature of standard samples for control of accuracy and calibration of methods of analysis for the geochemical search]. *Geologiya i geofizika – Geology and Geophysics*, 1986, № 8, pp. 126–129.
30. *Standartnye obraztsy v sisteme metrologicheskogo obespecheniya kachestva materialov zdoravookhraneniia i okruzhaiushchej sredy* [Reference materials in system of metrological assurance materials of health and environmental protection]. Proceeding International symposium, Moscow, 1979. (In Russian).
31. Shpakova S.P. K obosnovaniyu neobkhodimosti sozdaniia standartnykh obraztsov dlia okhrany okruzhaiushchej sredy [The justification for the establishment of standard samples for environmental]. *Tezisy dokladov Vtorogo simpoziuma po standartnym obraztsam* – Proceeding 2nd symposium on reference materials. Sverdlovsk, 1974, p. 42. (In Russian).
32. *Opreделение mikroelementov v prirodnykh sredakh. Analiticheskie issledovaniia i problemy (na primere Bajkalskogo regiona). Analiticheskii obzor* [Determination of trace elements in natural environments. Analytical studies and problems (on the example of Baikal region). An analytical review]. Novosibirsk, GPNTB SO RAN, 1994, 84 p. (Vol. Ecology, issue 30). (In Russian).
33. Petrov L.L., Persikova L.A., Kornakov Yu.N., Malykh V.V., Prokop'eva A.Z. Obespechenie dostovernosti attestatsii mnogoelementnykh standartnykh obraztsov prirodnykh sred [Ensuring of reliability of the certification of the multielement environment standard samples], *Khimiia v interesakh ustojchivogo razvitiia – J. Chem. Sustainability*, 1995, No. 3. pp. 261–267. (In Russian).
34. *Vtoroj simpozium po standartnym obraztsam* [Proceeding Second symposium of reference materials]. Sverdlovsk, 1974. (In Russian).
35. *Voprosy prikladnoj geokhimii i petrofiziki* [Problems of applied Geochemistry and Petrophysics]. Collection of articles. Kiev, Vishcha shkola Publ., 1976. (In Russian).
36. *Metody spektralnogo analiza mineralnogo syr'ia. Sbornik statej* [Methods of spectral analysis of mineral raw materials. Part 1 and 2. Collection of articles]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1984. (In Russian).
37. *Standartizatsiia i metrologiya: Materialy Vseakademicheskogo seminar po problemam standartizatsii i metrologii* [Standardization and Metrology. Proceeding Academic seminar on problems of standardization and metrology]. Tashkent, Fan Publ. of Uzbek SSR, 1986, 212 p. (In Russian).
38. *Standartizatsiia i metrologiya: Tezisy dokladov V Vseakademicheskoy shkoly po problemam standartizatsii i metrologii* [Standardization and Metrology. Proceeding V Academic school on problems of standardization and metrology]. Yerevan, Izdatel'stvo AN Armenian SSR, 1987, 146 p. (In Russian).
39. *Standartizatsiia i metrologiya: Tezisy dokladov VI Vseakademicheskoy shkoly po problemam standartizatsii i metrologii* [Standardization and Metrology. Proceeding VI Academic seminar on problems of standardization and metrology]. Vilnius, izdatel'stvo TsNTI, 1988, 200 p. (In Russian).
40. ISO Guide 35 – Certification of reference materials – General and statistical principles (2nd edition). International Organization for Standardization (Geneva), 1989, 32 p.
41. Abbey S. Studies in standard samples of silicate rocks and minerals, 1960–1982. *Geol. Serv. Can. Pap.* 1983, vol. 83, No. 15, 114 p.
42. International Association of Geoanalysts. URL: www.geoanalyst.org. (In Russian).

43. Horwitz W., Albert R. Precision in analytical measurements: expected values and consequences in geochemical analyses. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1995, vol. 351, pp. 507–511.
44. Kane J.S. Experience of the International Association of Geoanalysts as a Certifying Body. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2010, vol. 34, No. 3, pp. 215–230.
45. Bortnikov N.S., ed. *Fundamentalnye osnovy formirovaniia resursnoj bazy strategicheskogo syr'ia (Au, Ag, Pt, Cu, REE i metallic)* [The fundamental bases of formation of the resource base of strategic raw materials (Au, Ag, Pt, Cu, rare elements and metals)]. Moscow, GEOS Publ., 2012, 340 p. (In Russian).
46. *Prognozno-poiskovaia geokhimiia – sovremennoe sostoianie i razvitie (k 100-letiiu so dnia rozhdeniia professora A.P. Solovova)* [Prospecting Geochemistry – current state and perspectives of development (to the 100 anniversary from the birthday of Professor A. P. Solovov)], Moscow, IMGRE Publ., 340 p. (In Russian).
47. GOST R 8.694–2010 (Rukovodstvo ISO 35:2006, MOD) GSI. Standartnye obraztsy materialov (veshchestv). Obshchie i statisticheskie printsipy opredeleniia metrologicheskikh kharakteristik [State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard reference materials (substances). General statistical principles of determination of metrological characteristics]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 78 p. (In Russian).
48. RMG 61–2010 Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenij. Pokazateli tochnosti, pravilnosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [Recommendations on Interstate standardization 61–2010 State system of ensuring unity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, pretsizionnost of techniques of the quantitative chemical analysis. Assessment methods], Moscow, Standartinform Publ., 2010, 62 p. (In Russian).
49. Potts Ph.J., Webb P.C., Thompson M. An assessment of performance in the routine analysis of silicate rocks based on an analysis of data submitted to the GeoPT proficiency testing programme for geochemical laboratories (2001–2011). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2013, vol. 37, No. 3, pp. 403–416.
50. GeoReM database for reference materials of geological and environmental interest. URL: georem.mpch-mainz.gwdg.de/start.asp.
51. NIST Standard Reference Materials (SRM). URL: www.nist.gov/srm.
52. COMAR international database for certified reference materials. URL: www.comar.bam.de/en.
53. Schmidt A. Accreditation of reference material producers or certification of reference materials? The point of view of European product certification Bodies. *Accred. Qual. Assur.*, 2003, No. 8, pp. 413–414.
54. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests. URL: <http://icp-forests.net>.
55. Cools N., Delanote V., Schedelman X., Quataert P., De Vos B., Roskams P. Quality assurance and quality control in forest soil analysis: a comparison between European soil laboratories. *Accred. Qual. Assur.*, 2004, No. 9, pp. 688–694.
56. Buck B.J., Londono S.C., McLaurin B.T., Metcalf R., Mouri H., Selinus O., Shelembe R. The emerging field of medical geology in brief: some examples. *Environ. Earth Sci.*, 2016, vol. 75, No. 449, 13 p.
57. Vasileva I.E., Shabanova E.V. Dugovoj atomno-ëmissionnyj analiz dlia issledovaniia geokhimicheskikh ob'ektov [Arc Atomic-Emission Analysis in Geochemical Research]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov – Industrial Laboratory. Diagnostic Materials*, 2012, vol. 78, No. 1(II), pp. 14–24. (In Russian).
58. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Zabanov Yu.A., Busko A.E. Primenenie MAES dlia issledovaniia veshchestva standartnykh obraztsov sostava prirodnnykh i tekhnogennykh sred [The Use of MAES in the Study of Reference Standard Materials of Natural and Man-Made Composition]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov – Industrial Laboratory. Diagnostic Materials*, 2015, vol. 81, No. 1(II), pp. 22–29. (In Russian).
59. VMK-Optoelektronika. URL: www.vmk.ru [accessed 31 July 2015].
60. Shabanova E.V., Zak A.A., Pogudina G.A., Khmelevskaya I.M., Men'shikov V.I. Ispol'zovanie spektrometra Kolibri-2 dlia opredeleniia Na, K, Li i Rb v geokhimicheskikh ob'ektakh [Using the spectrometer Kolibri-2 to determine Na, K, Li and Rb in geochemical objects]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov – Industrial Laboratory. Diagnostic Materials*, 2015, vol. 81, No. 1(II), pp. 98–104. (In Russian).
61. Koval P.V., Burenkov E.K., Golovin A.A. Introduction to the program Multipurpose Geochemical Mapping of Russia. *J. Geochem. Exp.*, 1995, vol. 55, pp. 115–123.
62. Wang X., Zhang Q., Zhou G. National-scale geochemical mapping project in China. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, vol. 3, No. 4, pp. 311–320.
63. Yan M., Cheng Zh. Study and application of geochemical reference materials in Institute of geophysical and geochemical exploration (IGGE), China. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, vol. 3, No. 4, pp. 301–309.
64. Harmens H., Norris D.A., Sharps K., Mills G., Alber R., Aleksiyenak Y. et al. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “hotspots” remain in 2010. *Environmental Pollution*, 2015, vol. 200, pp. 93–104.
65. Kot A., Namiesnëik J. The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in analytical chemistry*, 2000, vol. 19, No. 2+3, pp. 69–79.
66. Robards K., McKelvie I.D., Benson R.L., Worsfold P.J., Blundell N.J., Casey H.Y. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol. 287, pp. 147–190.
67. Rosa A.H., Rocha J.C., Burba P. Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat characterized by competitive extractants. *ICP Inf. Newslett*, 2003, vol. 29, No. 1, p. 18.

68. Hirata S., Toshimitsu H. Arsenic speciations of marine samples by HPLC-ICPMS. *ICP Inf. Newslett*, 2005, vol. 30, No. 9, p. 881.
69. Narin I., Surme Y., Soyler M., Dogan M. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by the combination of solid phase extraction and spectrophotometry. *Congr. ISTISAN*, 2005, No. C3, p. 29.
70. Reis A.T., Coelho J.P., Rodrigues S.M., Rocha R., Davidson C.M., Duarte A.C., Pereira E. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta*, 2012, vol. 99, pp. 363–368.
71. Rumayor M., Diaz-Somoano M., Lopez-Anton M.A., Martinez-Tarazona M.R. Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization. *Chemosphere*, 2015, vol. 119, pp. 459–465.
72. Kristensen L.J., Taylor M.P., Odigie K.O., Hibdon Sh.A., Flegal A.R. Lead isotopic compositions of ash sourced from Australian bushfires. *Environmental Pollution*, 2014, vol. 190, pp. 159–165.
73. Gois J.S. de, Vallelonga P., Spolaor A., Devulder V., Borges D.L.G., Vanhaecke F. Bromine isotope ratio measurements in seawater by multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry with a conventional sample introduction system. *Analit. Bioanal. Chem.*, 2016, vol. 408, No. 2, pp. 409–416.
74. Irrgeher J., Prohaska T. Application of non-traditional stable isotopes in analytical ecogeochemistry assessed by MC ICP-MS – A critical review. *Analit. Bioanal. Chem.*, 2016, vol. 408, No. 2, pp. 369–385.
75. Wolf W.R. History of reference materials for food and nutrition metrology: as represented in the series of BERM symposia. *Analit. Bioanal. Chem.*, 2010, vol. 397, pp. 413–421.
76. Philippov M.N., Kupriyanova T.A., Lyamina O.I. Odnoimennoe opredelenie sodержaniia i formy nakhozheniia elementa v tverdom tele rentgeno fluoressentsnym metodom [Simultaneous determination of the contents and the speciations of element in solid X-ray fluorescence method]. *Zhurnal analiticheskoi khimii – Russian J. Analit. Chem.*, 2001, vol. 56, No. 8, pp. 817–824.
77. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Anchutina E.A., Susloparova V.E. Issledovanie stabilnosti materiala standartnykh obraztsov sostava gornykh porod SG-3, SSL-1, SI-2 i SI-3 [Study of stability of certified reference materials of rocks SG-3, SSL-1, SI-2 and SI-3], *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2012, No. 2, pp. 13–30.
78. Borkhodoev V.Y. Assessment of reference samples homogeneity in electron microprobe analysis. *X-Ray Spectrometry*, 2010, vol. 39, No. 1, pp. 28–31.
79. Knauf O.V. *Avtomaticheskaia mineralogiia – poisk redkikh faz, klassifikatsiia rud i kontrol' kachestva*. Kompaniia FEI, Niderlandi. RMS DPI 2012-1-133-0. Available at: <http://www.minsoc.ru/2012-1-133-0> [accessed 08.06.2014].
80. Qiao Shujun, Yu Ding, Di Tian, Li Yao, Guang Yang. A Review of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Geological Materials. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, vol. 50, No. 1, pp. 1–26. DOI: 10.1080/05704928.2014.911746.
81. Sylvester P. Laser-Based Analyses for Geochemistry and Geochronology. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014, vol. 38, No. 3, pp. 251–252. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2014.12046.x.
82. Drovov V.G., Morozov V.N., Razin L.V. Atomno-absorbzionnyj variant opticheskogo stsintillatsionnogo analiza geologo-poiskovykh prob na elementy platinovoi gruppy [Atomic absorption variant of optical scintillation analysis of exploration samples for platinum group elements]. *J. Anal. Chem.*, 1991, vol. 46, No. 8, pp. 1601–1605 (In Russian).
83. Shabanova E.V., Busko A.E., and Vasilyeva I.E. *Dugovoi scintillyazionnyj atomno-ëmissionnyj analiz poroshkovykh prob pri ispolzovanii MAES s vysokim vremennym razresheniem* [Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov – Industrial Laboratory. Diagnostic Materials*, 2012, vol. 78, No. 1(II), pp. 24–33. (In Russian).
84. Kazantsev V.V., Vasilyev A.S. Issledovanie metodov i sredstv sozdaniia mnogoparametricheskikh standartnykh obraztsov sostava i svoystv pokrytij [The study of methods and tools for production of multi-parameter reference materials for composition and properties of coatings]. *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2014, No. 1, pp. 42–46. (In Russian).
85. Sobina E.P., Medvedevskikh S.V., Kazantsev V.V., Vasilev A.S., Vaskovskii V.O., Lepalovskii V.N., et al. Sozdanie standartnykh obraztsov sostava, tolshchiny i poverkhnostnoi plotnosti nanopokrytii permalloia na kremnii [Creating reference materials of composition, thickness and surface density of nano coatings of permalloy on silicon]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov – Industrial Laboratory. Diagnostic Materials*, 2012, vol. 78, No. 8, pp. 64–68. (In Russian).
86. Osintseva E.V., Pechishcheva N.V., Vorontsova K.A., Kremleva O.N., Tabatchikova T.N. Sozdanie standartnykh obraztsov sostava i svoystv kolloidnogo rastvora nano chastits serebra [Creating reference materials of composition and properties of colloidal solution of silver nanoparticles]. *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2012, No. 1, pp. 43–52. (In Russian).
87. Osintseva E.V., Medvedevskikh S.V., Kremleva O.N., Studenok V.V., Anfilatova O.V., Baratova N.S. Mirovyie tendentsii v oblasti standartnykh obraztsov i kontseptsii razvitiia Gosudarstvennoi sluzhby standartnykh obraztsov (Chast' 1) [Global trends in the field of reference materials and the concept of development of state service of reference materials (Part 1)]. *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2014, No. 1, pp. 6–26. (In Russian).
88. Guru kachestva [Guru quality]. *Registr-konsalting* [site]. URL: www.regcon.ru/index.php/biblioteka/polezno-znat/456-guru-kachestva. (In Russian).