

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ ДЛЯ МЕТОДОВ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ

© А. А. Стахеев, Т. П. Столбоушкина

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»
(ФГУП «ВНИИФТРИ»), Московская обл., п. Менделеево, Россия
E-mail: mera@vniiftri.ru

Поступила в редакцию – 25 февраля 2021 г., после доработки – 23 мая 2021 г.
Принята к публикации – 20 июня 2021 г.

Для метрологического обеспечения высокоточных методов масс-спектрометрии и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой большое значение играет процесс установления градуировочной зависимости выходного сигнала спектрометров от содержания измеряемых элементов. В настоящей статье авторами представлены результаты работ по установлению аттестованных значений стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов, предназначенных для методов с индуктивно связанной плазмой (ИСП-СО Multi 1).

Стандартный образец (СО) представляет собой раствор с аттестованными значениями массовой доли металлов: бария, кадмия, кобальта, лития, свинца и цинка, упакованный во флаконы из полиэтилена высокого давления вместимостью 4, 8, 15, 30, 60 или 125 см³. Установление аттестованного значения массовой доли металлов в растворе выполнено по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления; данное значение подтверждено на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018. Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли металлов в ИСП-СО составляет (900–1100) мг/кг.

Для исследования материала СО авторами начата работа по испытанию СО на долговременную стабильность и установлению срока годности СО. Предполагается, что расширенная неопределенность измерений аттестованного значения массовой доли металлов в растворе многоэлементного ИСП-СО Multi 1 не будет превышать 0,5 %. ИСП-СО Multi 1 позволит обеспечить метрологическую прослеживаемость результатов измерений в неорганическом анализе методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС от Государственного первичного эталона ГЭТ 217-2018 и позволит применять в рутинном анализе одно из основных преимуществ этих методов – возможность быстро и одновременно измерить несколько элементов в образцах.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, водный раствор, стандартный образец, анализ воды, неорганический компонент

Ссылка при цитировании:

Стахеев А. А., Столбоушкина Т. П. Многоэлементный стандартный образец для методов с индуктивно связанной плазмой: разработка и испытания // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 49–57. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-49-57

For citation:

Stakheev A. A., Stolboushkina T. P. Development and testing of a multi-element ICP standard. *Measurement standards. Reference materials.* 2021;17(2):49–57. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-49-57 (In Russ.).

DEVELOPMENT AND TESTING OF A MULTI-ELEMENT ICP STANDARD

© Aleksey A. Stakheev, Tatiana P. Stolboushkina

The Federal State Unitary Enterprise «Russian metrological institute of technical physics and radio engineering» (VNIIFTRI), Moscow region, Mendeleevo, Russia
e-mail: mera@vniiftri.ru

Received – 25 February, 2021. Revised – 23 May, 2021.

Accepted for publication – 20 June, 2021.

Determination of the calibration dependence of spectrometers' output signal on the content of the measured elements is of great importance for the metrological assurance of the high-precision inductively coupled plasma (ICP) mass spectrometry and optical emission spectrometry methods. This paper presents the results of a study on establishing the certified values of reference material of composition of multi-element solution of metals intended for inductively coupled plasma methods (ICP-CRM solution Multi 1).

The reference material (RM) is a solution with certified values of the mass fraction of metals: barium, cadmium, cobalt, lithium, lead, and zinc. The solution was packed in high-density polyethylene bottles with the capacity of 4, 8, 15, 30, 60 and 125 cm³. The certified value of the mass fraction of metals in the solution was established by the calculation and experimental procedure and confirmed by the GET 217-2018 State Primary Standard of Unit of Mass Fraction and Unit of Mass (Molar) Concentration of Inorganic Components in Aqueous Solutions Based on Gravimetric and Spectral Methods. The permissible certified values of the mass fraction of metals in the developed ICP-CRM are shown to range from 900 mg/kg to 1100 mg/kg. The authors have embarked on the study of the reference material by testing RMs for long-term stability and determination of the RMs' expiration date. It is assumed that the expanded uncertainty of measurements of the certified value of the mass fraction of metals in the solution of the multi-element ICP-CRM solution Multi 1 will not exceed 0.5 %. The ICP-CRM solution Multi 1 can be used for ensuring the metrological traceability of measurements in inorganic analysis using ICP-MS and ICP-OES to the GET 217-2018. The developed solution will also allow one of the main advantages of these methods to be applied in routine analysis, namely the ability to quickly and simultaneously measure several elements in samples.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, aqueous solution, reference material, water analysis, inorganic component

Введение

Контроль качества производимой продукции и состояния объектов окружающей среды важен как для отдельно взятого предприятия, так и для государства в целом. С целью анализа химического состава веществ и материалов можно использовать различные методы аналитической химии. В зависимости от количества элементов, которые необходимо измерить, и количества образцов, которые необходимо проанализировать, специалист выбирает наиболее подходящий метод для поставленных целей.

Методы оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) соответствуют требованиям производительности

многих лабораторий и являются одними из самых распространённых экспрессных, высокочувствительных методов качественного и количественного анализа элементов в различных материалах и веществах. С каждым годом данные методы охватывают все большее количество областей науки и промышленности. Они востребованы в пищевой промышленности – для контроля содержания различных компонентов в продуктах питания и напитках [1–3]; в области охраны окружающей среды – для анализа содержания металлов в различных объектах окружающей среды [4–6]; в криминалистике – для проведения анализа микроэлементов и токсичных элементов в биосубстратах (волосы, ногти, эпителий, кровь, моча, мышцы и др.) [7–9] и многих других областях [10–12].

Для проведения измерений методами ИСП-ОЭС и ИСП-МС необходимо установление градуировочной зависимости выходного сигнала спектрометров от содержания измеряемых элементов. Такая градуировка целесообразна только в том случае, когда применяются надежные стандартные образцы (СО). Стандартные образцы утвержденного типа (ГСО) позволяют обеспечить метрологическую прослеживаемость измерений во всех лабораториях страны [13–14]. Градуировку спектрометров с индуктивно связанной плазмой осуществляют путем применения СО утвержденного типа, которые представляют собой растворы с аттестованным значением массовой доли или массовой концентрации того или иного элемента периодической системы им. Д. И. Менделеева.

Одно из основных преимуществ методов ИСП-МС и ИСП-ОЭС – возможность быстро и одновременно измерить большое количество элементов в образцах, что осуществимо только при использовании многоэлементных стандартных образцов, поскольку их применение в разы упрощает и ускоряет процесс приготовления серии рабочих и градуировочных растворов.

Перед авторами стояла задача разработать стандартный образец состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1. Такой СО позволил бы проводить градуировку и измерения нескольких элементов одновременно и обеспечивал бы прослеживаемость к Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018 [15].

Материалы и методы

Для разработки стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов необходимо нормировать следующие характеристики: значение аттестуемой характеристики СО; погрешность и/или неопределенность аттестованного значения СО; срок годности экземпляра СО.

Значения аттестуемой характеристики СО нормировали путем установления интервала, в котором должны находиться аттестованное значение любого экземпляра СО данного типа. Массовая доля металлов в разрабатываемом ИСП-СО должна быть в интервале от 900 мг/кг до 1100 мг/кг включительно, массовая концентрация металла должна быть в интервале от 900 мг/дм³ до 1100 мг/дм³ включительно.

При экспериментальных исследованиях технологии изготовления был проведен анализ возможных процедур приготовления СО и способов установления

аттестованного значения СО, в ходе которых аттестацию СО было решено проводить по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления, поскольку гравиметрическое приготовление СО из высокочистых исходных материалов-носителей является наиболее точным методом воспроизведения и передачи единиц концентрации металлов в растворе. Аттестация по процедуре приготовления – это аттестация СО, основанная на использовании известных или специально исследованных характеристик и количественных соотношений исходных компонентов, применяемых для приготовления СО путем их смешивания, с получением расчетных значений метрологических характеристик СО.

Материалом СО является раствор металлов или их соединений в разбавленной азотной кислоте. Массовая доля основного компонента в исходных материалах и растворителе установлена на ГЭТ 217-2018. Изготовление СО реализовано на оборудовании ФГУП «ВНИИФТРИ» (п. Менделеево). При проведении предварительных экспериментов в качестве исходного материала для приготовления раствора с аттестованным значением массовой доли цинка, кобальта и кадмия сделан выбор в пользу чистых металлов, для лития, бария и свинца – в пользу солей металлов. Подобрана подходящая тара – бутылки различного объема (30 см³, 60 см³ и 125 см³) из затемненного полиэтилена высокой плотности, которые ранее испытывались при разработке одноэлементных стандартных образцов [16]. В качестве растворителя выбран слабоконцентрированный раствор азотной кислоты (5 % по объему), который, в соответствии с методикой приготовления, обеспечит полное растворение исходного материала и стабильность СО. Большое внимание было уделено подбору и предварительной очистке специальной полимерной посуды – как лабораторной, так и предназначенной для дальнейшего использования в качестве тары СО.

Для оценки чистоты исходных материалов был выбран подход «100 % минус сумма примесей» [17]. Так, из 100 % были вычтены все найденные примесные элементы, а элементы, концентрации которых были ниже предела обнаружения, были учтены путем вычитания из 100 % половины предела их обнаружения. Таким образом, массовую долю основного компонента (ω) рассчитывали по формуле:

$$\omega = 100\% - \sum_i w_i - \sum_j \frac{LOD_j}{2}, \quad (1)$$

где w_i – массовая доля обнаруженных примесных элементов, %;

LOD_j – предел обнаружения необнаруженных примесных элементов.

Примесный состав растворителя после этапа очистки оценивали на эталонном комплексе аналитической аппаратуры ГЭТ 217-2018.

Массовая доля компонента в растворе СО определялась по формулам [18]:

$$\overline{A_{m_i}} = \sum_{j=1}^N w_j \cdot a_{m_{ij}}, \quad (2)$$

$$w_j = \frac{m_j}{\sum_{j=1}^N m_j}, \quad (3)$$

где $\overline{A_{m_i}}$ – средневзвешенная оценка содержания i -го компонента в смеси;

$a_{m_{ij}}$ – содержание i -го компонента в j -й составляющей в смеси;

w_j – весовые коэффициенты;

m_j – масса j -й составляющей смеси.

Общая схема технологии изготовления стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1 приведена на рис. 1 из материалов-носителей, массовая доля компонентов в которых предварительно установлена по схеме «100 % минус Σ примесей» на ГЭТ 217-2018.

Прослеживаемость аттестованных значений СО к единице величины реализовывали посредством установления значения аттестуемых характеристик в исходных материалах (материале-носителе и растворителе) на ГЭТ 217-2018.

Результаты и обсуждения

Разрабатываемый СО состава раствора массовой доли металлов ИСП-СО Multi 1 представляет собой раствор, расфасованный во флаконы вместимостью 30 см³, 60 см³ и 125 см³ (рис. 2).

Для подтверждения аттестованных значений массовой доли металлов в разрабатываемом СО



Рис. 1. Общая схема технологии изготовления стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1

Fig. 1. Scheme of multi-element ICP Multi 1 Standard solution manufacturing technology



Рис. 2. Стандартный образец состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1

Fig. 2. Multi-element ICP Multi 1 Standard solution

дополнительно проведены измерения на ГЭТ 217-2018. Результаты измерений массовой доли металлов в материале СО, полученные по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления (РЭПП), согласуются с результатами измерений, проведенных на ГЭТ 217-2018 в рамках их неопределенностей, а также с результатами компаративных измерений изготовленных СО с СО других производителей [19]. В качестве аттестованного значения принято значение, рассчитанное по РЭПП.

Неопределенность измерений аттестованного значения массовой доли компонента в растворе рассчитывали в соответствии с [20]. Составляющие неопределенности измерений для гравиметрического приготовления раствора массовой доли компонента представлены на рис. 3 в виде диаграммы «причина-следствие».

Результаты оценивания неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов по РЭПП приведены в табл. 1.

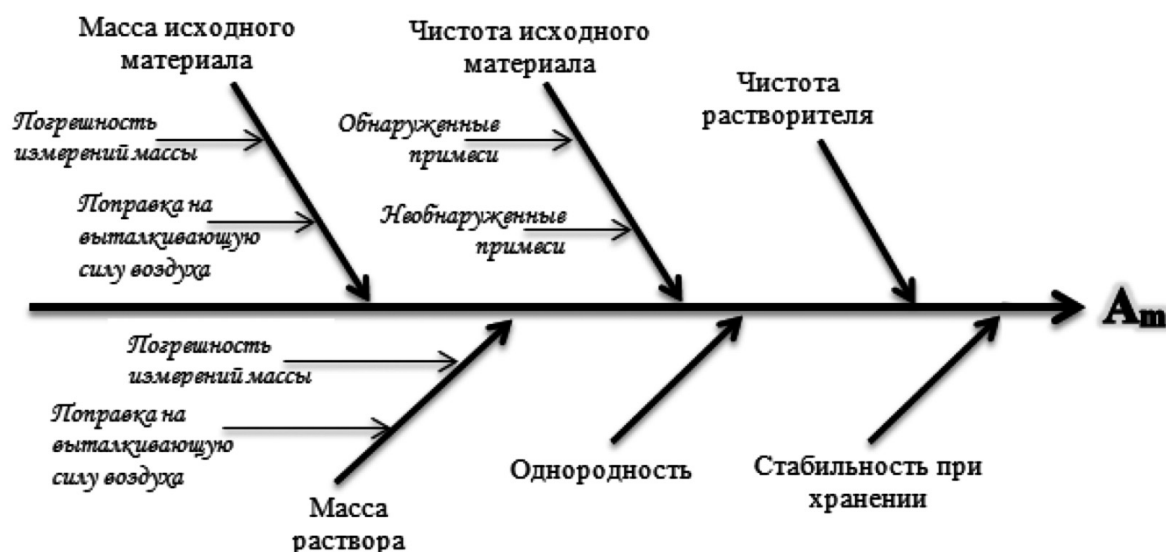


Рис. 3. Диаграмма «причина-следствие» для составляющих неопределенности аттестованного значения СО

Fig. 3. Cause-and-effect diagram for the uncertainty components of RM certified value

Таблица 1. Неопределенность от способа определения аттестованного значения стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов по результатам РЭПП

Table 1. Uncertainty due to the method for determining the certified value of the reference material of composition of multi-element solution of metals based on the results of the calculation and experimental procedure

Элемент	A_m , мг/кг	Стандартная неопределенность от способа аттестации, мг/кг	Относительная стандартная неопределенность от способа аттестации, %
Ba	1000,05	1,44	0,145
Cd	999,98	1,75	0,175
Co	999,99	1,45	0,145
Li	999,98	1,59	0,160
Pb	1000,01	1,20	0,120
Zn	1000,00	1,55	0,155

Помимо неопределенности от способа установления аттестованного значения, неопределенность аттестованного значения включает в себя неопределенность от нестабильности и неопределенность от неоднородности. Для исследования материала СО и оценки характеристик стабильности и однородности материала СО требуются дополнительные экспериментальные исследования, которые запланированы авторами в дальнейшем.

На данном этапе особое внимание было уделено подбору упаковки для хранения стандартных образцов.

При условии, что в предварительных экспериментах были выбраны подходящие материалы упаковки и стабильный состав СО, массовая доля элемента в растворе является функцией времени и может изменяться из-за возможных потерь при испарении уже во время хранения СО после вскрытия упаковки. В связи с этим параллельно с испытаниями на долговременную стабильность планируется проводить дополнительные исследования на стабильность аттестованного значения СО при хранении СО после вскрытия упаковки. Авторы предполагают, что в случае положительных результатов

Таблица 2. Бюджет неопределенности гравиметрического приготовления стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов на примере кобальта

Table 2. Uncertainty budget for gravimetric preparation of reference material of the composition of a multi-element solution of metals on the example of cobalt

Источник	Значение	Единица величины	Стандартная неопределенность	Вклад
Масса навески материала-носителя бария	12,9343	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе бария	$32,80 \cdot 10^{-6}$	%	$9,18 \cdot 10^{-6}$	$130 \cdot 10^{-6}$
Масса навески материала-носителя кадмия	9,0016	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе кадмия	$11,50 \cdot 10^{-6}$	%	$4,45 \cdot 10^{-6}$	$44 \cdot 10^{-6}$
Масса навески материала-носителя кобальта	9,0013	г	$289 \cdot 10^{-6}$	0,032
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе кобальта	99,998	%	0,145	1.4
Масса навески материала-носителя лития	95,5431	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе лития	$36,4 \cdot 10^{-6}$	%	$10,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Масса навески материала-носителя свинца	14,3881	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе свинца	$408,0 \cdot 10^{-6}$	%	$60,6 \cdot 10^{-6}$	$970 \cdot 10^{-6}$
Масса навески материала-носителя цинка	9,0532	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе цинка	$66,0 \cdot 10^{-6}$	%	$762 \cdot 10^{-9}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
Масса растворителя	8851,6	г	0,577	0,064
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в растворителе	$2,1 \cdot 10^{-6}$	%	$115 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля кобальта в стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов	999,99	мг/г		
Суммарная стандартная неопределенность	1,45	мг/г		

испытаний на долговременную стабильность расширенная неопределенность измерений аттестованного значения массовой доли металлов в водном растворе СО не будет превышать 0,5 %.

Заключение

В настоящей статье мы рассмотрели возможность разработки стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1, который позволяет обеспечить метрологическую

прослеживаемость результатов измерений в неорганическом анализе методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС от ГЭТ 217-2018 и применять в рутинном анализе одно из основных преимуществ данных методов – возможность быстро и одновременно измерить несколько элементов в образцах.

Благодарности

Все измерения проводили с использованием оборудования ФГУП «ВНИИФТРИ».

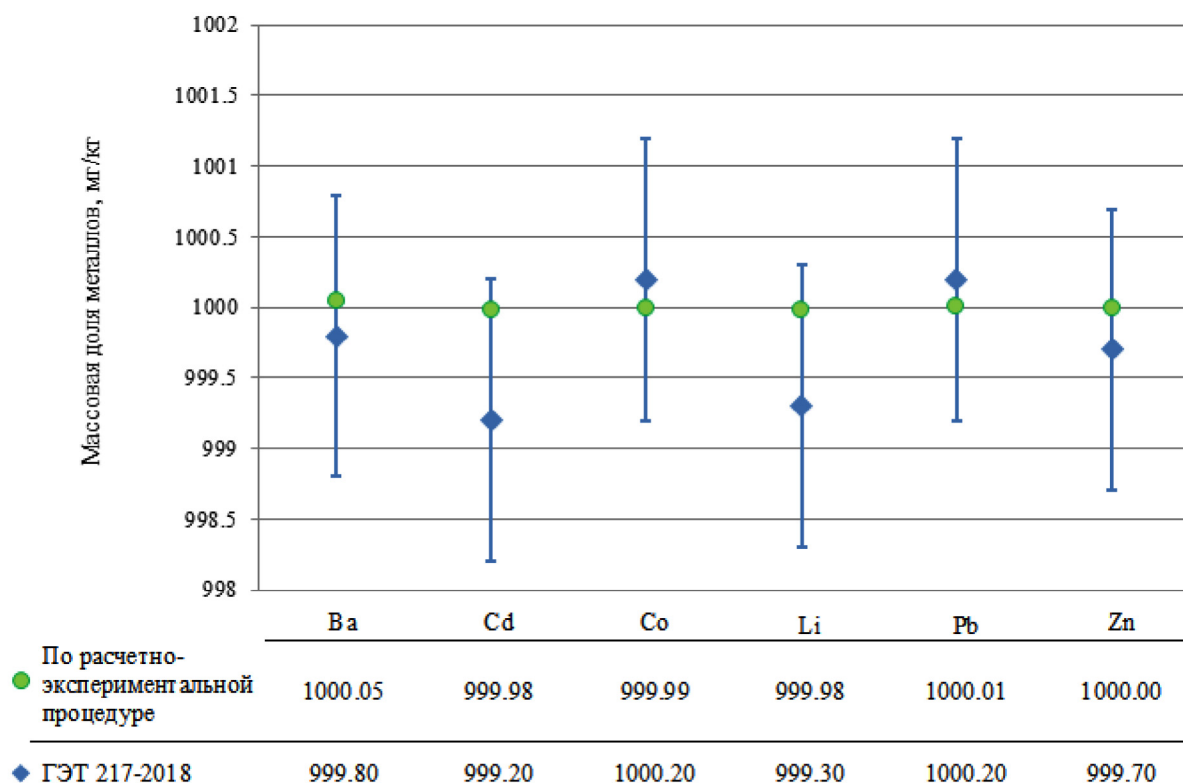


Рис. 4. Результаты по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления и результаты измерений на ГЭТ 217-2018

Fig. 4. The results of the calculation and experimental procedure and the results of measurements using GET 217-2018

Вклад соавторов

Стахеев А. А.: концепция исследования, определение замысла статьи, анализ и доработка текста.

Столбоушкина Т. П.: проведение экспериментов, получение экспериментальных данных, разработка методики приготовления и измерений, сбор литературных данных.

Конфликт интересов

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на IV Международной научной

конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (С.-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). Статья допущена к публикации после доработки тезисов доклада, оформления статьи и проведения процедуры рецензирования.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Tokaloğlu Ş., Dokan F. K., Köprü S. ICP-MS multi-element analysis for determining the origin by multivariate analysis of red pepper flakes from three different regions of Turkey // LWT – Food science and technology. 2019. Vol. 103. P. 301–307. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.01.015>
2. Nguyen-Quang T., Do-Hoang G., Truong-Ngoc M. Multielement analysis of pakchoi (*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis*) by ICP-MS and their classification according to different small geographical origins // Journal of analytical methods in chemistry. 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/8860852>
3. Can we discover truffle's true identity? / S. H. Gregorčič [et al.] // Molecules. 2020. Vol. 25, no. 9. P. 2217. <https://doi.org/10.3390/molecules25092217>
4. Sader J. A., Ryan S. Advances in ICP-MS technology and the application of multi-element geochemistry to exploration // Geochemistry: exploration, environment, analysis. 2020. Vol. 20. no. 2. P. 167–175. <https://doi.org/10.1144/geochem2019-049>

5. Environmental stressors, complex interactions and marine benthic communities' responses / C. Carrier-Belleau [et al.] // Scientific reports. 2021. Vol. 11. no. 1. P. 4194. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83533-1>
6. Lead speciation, bioaccessibility and source attribution in Missouri's Big River watershed / M. Noerpel [et al.] // Applied geochemistry: journal of the international association of geochemistry and cosmo chemistry. 2020;123. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104757>
7. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues / G. Vanini [et al.] // Microchemical journal. 2015. Vol. 120. P. 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.003>
8. Galay E. P., Dorogin R. V., Temerdashev A. Z. Quantification of cobalt and nickel in urine using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy // Heliyon. 2021. Vol. 7. no. 1. e06046. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06046>
9. Wilk A., Romanowski M., Wiszniewska B. Analysis of cadmium, mercury, and lead concentrations in erythrocytes of renal transplant Recipients from Northwestern Poland // Biology. 2021. Vol. 10. no. 1. P. 62. <https://doi.org/10.3390/biology10010062>
10. Kreitals N. M., Watling R. J. Multi-element analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy for provenancing of animals at the continental scale // Forensic science international : synergy. 2014. no. 244. P. 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.08.016>
11. Multielement profiling analysis of geochemical and environmental samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / H. Haraguchi [et al.] // Conference Proceedings. 10th Anniversary. IMTC/94. Advanced Technologies in I & M. 1994 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference (Cat. No.94CH3424–9). Hamamatsu, Japan. 1994. P. 1–6. <https://doi.org/10.1109/IMTC.1994.351792>
12. Michalak I., Chojnacka K. Multielemental analysis of macroalgae from the Baltic sea by ICP-OES to monitor environmental pollution and assess their potential uses // International journal of environmental analytical chemistry. 2009. Vol. 89, no. 8–12. P. 583–596. <https://doi.org/10.1080/03067310802627213>
13. Metrological traceability of measurement results in chemistry: concepts and implementation (IUPAC Technical Report) / De Bièvre P. [et al.] // Pure and applied chemistry. 2011. Vol. 83, no. 10. P. 1873–1935. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-07-09-39>
14. Об обеспечении единства измерений: Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря 2019 г. № 496-ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря.
15. ГЭТ 217-2018 Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов // Фед. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397906>
16. Стахеев А. А., Столбоушкина Т. П. Разработка и испытания ИСП-стандартного образца состава раствора массовой доли свинца // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 4. С. 25–31. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-4-25-31>.
17. МИ 3560–2016 Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2016.
18. Migal P. V., Medvedevskikh S. V., Firsanov V. A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material // Reference Materials in Measurement and Technology / Medvedevskikh S., Kremleva O., Vasil'eva I., Sobina E. (eds). Springer, Cham. 2020, pp. 175–185. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32534-3_17
19. Разработка и испытания стандартного образца массовой доли никеля (II) в растворе / П. В. Мигаль [и др.] // Стандартные образцы. 2013. № 3. С. 39–44.
20. JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). Joint Committee for Guides in Metrology.

REFERENCES

1. Tokaloğlu Ş., Dokan F. K., Köprü S. ICP-MS multi-element analysis for determining the origin by multivariate analysis of red pepper flakes from three different regions of Turkey. LWT – Food Science and Technology. 2019;103:301–307. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.01.015>
2. Nguyen-Quang T., Do-Hoang G., Truong-Ngoc M. Multielement analysis of pakchoi (*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis*) by ICP-MS and their classification according to different small geographical origins. Journal of analytical methods in chemistry. 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/8860852>
3. Gregorčič S. H., Strojnik L., Potočnik D., Vogel-Mikuš K., Jagodic M., Camin F. Can we discover truffle's true identity? Molecules. 2020;25(9):2217. <https://doi.org/10.3390/molecules25092217>
4. Sader J. A., Ryan S. Advances in ICP-MS technology and the application of multi-element geochemistry to exploration. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2020;20(2):167–175. <https://doi.org/10.1144/geochem2019-049>
5. Carrier-Belleau C., Drolet D., McKindsey C. W., Archambault P. Environmental stressors, complex interactions and marine benthic communities' responses. Scientific Reports. 2021 Feb;11(1):4194. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83533-1>
6. Noerpel M., Pribil M., Rutherford D. et al. Lead speciation, bioaccessibility and source attribution in Missouri's Big River watershed. Applied Geochemistry: Journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry. 2020;123. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104757>

7. Vanini G., Souza M. O., Carneiro M. T. W. D., Filgueiras P. R., Bruns R. E., Romão W. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues. *Microchemical journal*. 2015;120:58–63. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.003>
8. Galay E. P., Dorogin R. V., Temerdashev A. Z. Quantification of cobalt and nickel in urine using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Heliyon*. 2021;7(1): e06046. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06046>
9. Wilk A., Romanowski M., Wiszniewska B. Analysis of cadmium, mercury, and lead concentrations in erythrocytes of renal transplant Recipients from Northwestern Poland. *Biology*. 2021;10(1):62. <https://doi.org/10.3390/biology10010062>
10. Kreitals N. M., Watling R. J. Multi-element analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy for provenancing of animals at the continental scale. *Forensic Science International: Synergy*. 2014;(244):116–121. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.08.016>
11. Haraguchi H. et al. Multielement profiling analysis of geochemical and environmental samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). In: Conference Proceedings. 10th Anniversary. IMTC/94. Advanced Technologies in I & M. 1994 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference (Cat. No.94CH3424–9). Hamamatsu, Japan, 1994, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/IMTC.1994.351792>
12. Michalak I., Chojnacka K. Multielemental analysis of macroalgae from the Baltic sea by ICP-OES to monitor environmental pollution and assess their potential uses. *International journal of environmental analytical chemistry*. 2009;89(8–12):583–596. <https://doi.org/10.1080/03067310802627213>
13. De Bièvre P., Dybkaer R., Fajgelj A., Hibbert D. B. Metrological traceability of measurement results in chemistry: concepts and implementation (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*. 2011;83(10):1873–1935. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-07-09-39>
14. Federal Law «On ensuring the uniformity of measurements» No. FZ-102 of 26.06.2008. (In Russ.). Available at http://fundmetrology.ru/depository/01_npa/102-fz_2015.pdf.
15. GET 217-2018 National primary standard for the units of mass fraction and mass (molar) concentration of inorganic components in aqueous solutions based on gravimetric and spectral methods. Available at: The Federal information fund for ensuring the uniformity of measurements <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397906>. (In Russ.).
16. Stakheev A. A., Stolboushkina T. P. Developing and testing a certified reference material of the lead mass fraction in solutions for measurements using inductively coupled plasma methods. *Reference Materials*. 2019;15(4):25–31. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-4-25-31>
17. MI 3560–2016 Recommendation. GSE. Estimation of uncertainty in measurements of the mass fraction of the main component in inorganic substances. Ekaterinburg, UNIIM, 2016.
18. Migal P. V., Medvedevskikh S. V., Firsanov V. A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material. In: Medvedevskikh S., Kremleva O., Vasil'eva I., Sobina E. (eds). *Reference Materials in Measurement and Technology*. Springer, Cham. 2020, pp. 175–185. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32534-3_17
19. Migal P. V., Gorbunova E. M., Sobina E. P., Tabatchikova T. N. Development and testing of a reference material of nickel (II) mass fraction in solution. *Reference materials*. 2013;(3):39–44. (In Russ.).
20. JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). Joint Committee for Guides in Metrology.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стахеев Алексей Анатольевич – начальник лаборатории ФГУП «ВНИИФТРИ».

Российская Федерация, Московская область, Солнечно-горский район, р. п. Менделеево, промзона ВНИИФТРИ.
e-mail: stakheev@vniiftri.ru

Столбоушкина Татьяна Павловна – инженер лаборатории ФГУП «ВНИИФТРИ».

Российская Федерация, Московская область, Солнечно-горский район, р. п. Менделеево, промзона ВНИИФТРИ.
e-mail: stolboushkina@vniiftri.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexey A. Stakheev – Head of the Laboratory of the Federal State Unitary Enterprise «Russian Metrological Institute of Technical Physics and Radio Engineering».

Moscow region, Mendeleevo,
Russian Federation
e-mail: stakheev@vniiftri.ru

Tatyana P. Stolboushkina – Engineer of the Laboratory of the Federal State Unitary Enterprise «Russian Metrological Institute of Technical Physics and Radio Engineering».

Moscow region, Mendeleevo,
Russian Federation
e-mail: stolboushkina@vniiftri.ru