

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.91:628.336.1:574.58

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-77-113>



Комплексное изучение стабильности вещества и метрологических характеристик стандартных образцов состава донного ила и донных отложений озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2)

И. Е. Васильева  , Е. В. Шабанова 

ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Иркутск, Россия
 vasira@igc.irk.ru

Аннотация: Требования установленных Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) нормативных документов регламентируют применение стандартных образцов утвержденных типов в соответствии с их сроками годности и действия, а после их изготовления предусматривают процедуры подтверждения их аттестованных метрологических характеристик. В 1989–1995 гг. в Институте геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук были разработаны единичные партии двух многоэлементных стандартных образцов утвержденных типов: донный ил озера Байкал (СО БИЛ-1 – ГСО 7126-94) и донные отложения озера Байкал (СО БИЛ-2 – ГСО 7176-95). Вещество этих образцов характеризуют аттестованные метрологические характеристики 49 и 30 элементов и компонентов соответственно. Более 30 лет эти образцы находят применение в качестве материальных моделей донного вещества в процедурах химического анализа и аналитического контроля.

Описанное в статье исследование включало обобщение ранее полученных и новых данных о минеральном и гранулометрическом составе, однородности порошков каждого стандартного образца как основы стабильности их аттестованных метрологических характеристик. Новые данные о минеральном и гранулометрическом составе этих стандартных образцов хорошо согласуются с полученными ранее. Кроме того, в порошках стандартных образцов экспериментально оценены однородность распределения и представительные пробы для определения 33 элементов, а при использовании элементов-индикаторов – для других элементов и компонентов. Стабильность аттестованных метрологических характеристик элементного состава этих стандартных образцов в условиях естественного старения также продемонстрирована результатами статистической обработки многолетних измерений, выполненных разными аналитическими методами и методиками.

Продлены сроки годности и сроки действия по целевому назначению стандартных образцов БИЛ-1 и БИЛ-2, уникальных по информативности, не имеющих аналогов в России и востребованных в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений при химическом анализе осадочных материалов.

Ключевые слова: стандартные образцы утвержденных типов, стандартный образец состава донного ила оз. Байкал (БИЛ-1), стандартный образец состава донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2), минеральный состав, гранулометрический состав, однородность распределения элементов, минимальная

представительная проба, стабильность аттестованных метрологических характеристик, срок годности стандартного образца, срок действия стандартного образца утвержденного типа

Ссылка при цитировании: *Васильева И. Е., Шабанова Е. В.* Комплексное изучение стабильности вещества и метрологических характеристик стандартных образцов состава донного ила и донных отложений озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2) // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 77–113. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-77-113>

Статья поступила в редакцию 17.02.2025; одобрена после рецензирования 06.05.2025; принята к публикации 25.06.2025

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Comprehensive Stability Study of the Substances and Metrological Characteristics of Certified Reference Materials of Lake Baikal Bottom Silt and Sediments (BIL-1 and BIL-2)

Irina E. Vasil'eva  , Elena V. Shabanova 

A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia
 vasira@jgc.irk.ru

Abstract: The requirements of regulatory acts, issued by the Federal Agency on Technical Regulation and Metrology (Rosstandart) regulate the using the certified reference materials (CRMs) in accordance with their expiration dates and validity and envisage the procedures to confirm the certified metrological characteristics after the their production. In the period from 1989 to 1995, the A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, developed as single batches two multielement CRMs: Lake Baikal bottom silt (BIL-1 – GSO 7126-94) and Lake Baikal bottom sediments (BIL-2 – GSO 7176-95). For these CRMs, the metrological characteristics of 49 and 30 elements and components, respectively, have been certified, so for more than 30 years they have used as material patterns of bottom substance in chemical analysis and analytical control procedures. The present study focuses on summarizing the previously obtained and new data about the mineral and granulometric compositions, homogeneity of powders of each CRM as the basis for the stability of their certified metrological characteristics. New data on the mineral and granulometric compositions of these CRMs are in good agreement with the previously obtained data. Besides, the distribution homogeneity of 33 elements in the powders of CRMs, and the smallest representative probes for the same elements were evaluated experimentally; for remaining elements/components these parameters were assessed by the indicator elements. The stability of the certified metrological characteristics of the elemental composition of these CRMs, under conditions of natural aging, has also been demonstrated through statistical processing of measurements obtained by various analytical methods and techniques over the long-times. The shelf lives and validities for the targeted use of BIL-1 and BIL-2 CRMs, being unique in terms of their information content, having no analogues in Russia and

being in demand in the field of state regulation to ensure uniformity of measurements in chemical analysis of sedimentary substance, have been extended.

Keywords: certified reference materials, certified reference materials of Lake Baikal bottom silt (BIL-1), certified reference material of Lake Baikal bottom sediments (BIL-2), mineral composition, granulometric composition, distribution homogeneity of elements, minimum representative probe, stability of certified metrological characteristics, expiration date of certified reference material, shelf life and validity of certified reference material

For citation: Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Comprehensive stability study of the substances and metrological characteristics of certified reference materials of Lake Baikal bottom silt and sediments (BIL-1 and BIL-2). *Measurement Standards. Reference Materials.* 2025;21(2):77–113 (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-77-113>

The article was submitted 17.02.2025; approved after reviewing 06.05.2025; accepted for publication 25.06.2025

Введение

Анализ референтных геологических материалов, например, стандартных образцов утвержденных типов (СО) или сертифицированных (аттестованных) стандартных образцов (ССО (АСО)) (в терминологии ФЗ-102¹ и ГОСТ ISO Guide 35–2015²), зарекомендовал себя как наиболее оптимальный способ проверки надежности химических процедур и аналитических измерений при эколого-геохимических исследованиях.

В идеале референтные материалы должны быть проанализированы с использованием той же процедуры, что и «слепые образцы», и их состав должен быть таким же, как у исследуемых образцов [1–3]. Например, для изучения горных пород типа базальтов не составляет проблемы подобрать подходящий референтный материал, потому что количество СО с опубликованными точными данными по основному и редким элементам велико. Другое дело – изучение осадочных материалов, для которых мало высококачественных данных [4]. Отложения имеют разнообразный химический состав, содержат тугоплавкие и труднорастворимые минералы, такие как циркон, монацит, рутил и гранат, которые контролируют баланс большого числа микроэлементов в образце. Потому точное определение содержаний

микроэлементов в отложениях является сложной аналитической задачей, если их используют в качестве косвенных показателей состава континентальной коры, индикаторов изменения климата или для оценки экологического состояния окружающей среды.

В 1989–1995 гг. в Институте геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН) были созданы два многоэлементных стандартных образца: СО состава донного ила оз. Байкал (СО БИЛ-1) и СО состава донных отложений оз. Байкал (СО БИЛ-2). Эти образцы утвержденных типов и единичного производства в Госреестре РФ имеют номера ГСО 7126-94 и ГСО 7176-95 соответственно. В СО БИЛ-1 аттестованы метрологические характеристики (МХ) 49 элементов и компонентов; массовые доли 16 элементов указаны как рекомендуемые в дополнительных сведениях. В СО БИЛ-2 число аттестованных МХ – 30, рекомендуемых – 18. Вещество образцов значительно отличается по генезису, образуя контрастную пару донных отложений, которые служат реперами при оценке техногенного загрязнения экосистемы оз. Байкал и других водоемов. Эти образцы обогатили коллекцию стандартных образцов ИГХ СО РАН [5], так как уникальны по информативности: в их паспортах описаны минеральный и гранулометрический составы, охарактеризованы массовые доли до 60–70 химических элементов и компонентов.

В геоанализе такие матричные СО являются удобными и необходимыми

¹ Об обеспечении единства измерений : Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ.

² ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

материальными моделями осадочного вещества при использовании и совершенствовании современных многоэлементных инструментальных аналитических методов [2, 3]. СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 применяют в аналитическом контроле при разработке и верификации методик количественного химического анализа (КХА) донных отложений различных водных бассейнов (водоемов и водотоков), градуировке средств измерений, оценке точности результатов определения массовой доли элементов и компонентов с помощью химических, физических и физико-химических методик. Аналоги этих двух СО отсутствуют в России и мире, что делает их незаменимыми в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (ГР ОЕИ) [6]. Законодательство РФ регулирует применение СО утвержденных типов в соответствии со сроками их годности и сроками действия, так как они являются эффективными, мобильными и доступными средствами воспроизведения, хранения и передачи единицы величины при определении характеристик состава или свойств веществ (материалов). Однако если производитель СО не представил своевременно заявку в Росстандарт о внесении изменений в части срока годности утвержденного типа СО, то этот СО переходит в категорию недействующих типов. Отсутствие своевременно продления срока действия утвержденного типа СО состава исключает его применение в сфере ГР ОЕИ. Процедура продления срока годности СО утвержденных типов регламентирована Приказом Минпромторга России № 2905³. Основанием для продления срока годности конкретного СО служит отчет об изучении стабильности

³ Об утверждении порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, внесения изменений в сведения о них, порядка выдачи сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, формы сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения : Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2905.

его аттестованных МХ в соответствии с Р 50.2.031-2003⁴ и ГОСТ ISO Guide 35-2015. После метрологической экспертизы в технические документы этого СО (описание типа и паспорт) в срок его годности вносят изменение, подтверждающее отсутствие влияния срока хранения на аттестованные значения величин массовых долей элементов (компонентов) и их погрешности (неопределенности).

В настоящей статье описано исследование стабильности вещества и аттестованных МХ многоэлементных матричных СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, проведенное с целью оценки возможности продления установленных ранее для них сроков годности и их применения в аналитическом контроле в дальнейшем.

Материал статьи содержит сравнение и обобщение ранее полученных и новых данных о минеральном и гранулометрическом составе порошков каждого СО, новое экспериментальное оценивание однородности распределения элементов и величин наименьших представительных проб (навесок) вещества. Последнее позволяет обосновать возможность применения СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, в первую очередь, в современных многоэлементных методах (методиках) КХА илов, донных отложений разных водоемов и водотоков, которые оперируют навесками 0,1–0,3 г и в настоящее время широко распространены в лабораторной службе [2].

Материалы и современные методы их исследования

Многоэлементные стандартные образцы состава глубоководного донного ила оз. Байкал (СО БИЛ-1)⁵ и донных отложений акватории Малого моря оз. Байкал (СО БИЛ-2)⁶ были разработаны в рамках комплексной

⁴ Р.50.2.031-2003 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности.

⁵ Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка стандартных образцов состава золы бурого угля КАТЭКа (ЗУК-1) и донного ила оз. Байкал (БИЛ-1)» / Отв. исп. Л. Л. Петров, Ю. Н. Корнаков, Л. А. Персикова. Иркутск : ИГХ СО РАН, 1994. 250 с.

⁶ Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка стандартного образца донных озерных отложений (БИЛ-2)» / Отв. исп. Л. Л. Петров, Ю. Н. Корнаков, Л. А. Персикова. Иркутск : ИГХ СО РАН, 1994. 97 с.

программы «Палеолимнология Байкала» (1989–1995 гг.) для формирования общей модели водно-осадочной системы озера и выявления антропогенных факторов его загрязнения.

Материал СО БИЛ-1 был поднят с глубин 1 630 и 1 540 м из средней котловины оз. Байкал к востоку от о. Ольхон. Его химический и минеральный составы соответствуют усредненным составам горных пород из области терригенного сноса самого озера и его главных водотоков – рек Селенга, Турка и Баргузин [5, 7].

Материал СО БИЛ-2 является композицией проб донных отложений, поднятых с глубины 5–15 м по периферии внутренней котловины Малого моря между устьями рек Курма и Сарма – основных притоков оз. Байкал вдоль материкового склона. Вещество, в основном, представлено мелко- и среднезернистыми песками с небольшим количеством гравийного, пелитового и алевролитового компонентов, а также органических примесей, характерных для акватории Малого моря [5, 8, 9].

После просушивания перед измельчением до аналитической крупности минеральные составы осадков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 были изучены классическими приемами минералогического анализа. Используя индивидуальные схемы, вещество каждого СО измельчали в шаровой мельнице, усредняли на гомогенизаторе «вращающийся стол» и затем расфасовывали.

Повторное исследование минеральных составов порошков СО выполнено с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия), оснащенного сцинтилляционным детектором, при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3 до 70 градусов, используя $\text{CuK}\alpha$ источник излучения. Измерения проведены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Экспериментальные условия были следующими: 40 кВ 40 мА, время экспозиции – 1 с, размер шага – $0,02^\circ 2\theta$. Минеральные фазы идентифицированы с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2⁷ с применением программы EVA из программного

обеспечения DIFFRACplus⁸. В программе TOPAS4⁹ определено процентное соотношение кристаллических фаз.

Гранулометрические составы двух СО повторно изучены с помощью лазерного дифракционного анализатора и пакета программных средств HELOS/BR (Sympatec GmbH, Германия)¹⁰ в лаборатории ООО «Симпатец» (Екатеринбург, Россия). Для анализа размера частиц порошков использовали модуль сухого диспергирования RODOS/M и вибрационный модуль подачи VIBRI/R.

Новое оценивание однородности распределения элементов выполнено, согласно ГОСТ 8.531-2002¹¹, по данным, полученным на комплексе оборудования для атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом. Комплекс включает дифракционный спектрометр ДФС-458С с фотодиодными линейками МАЭС и автоматизированную приставку «Поток» (ВМК-Оптоэлектроника, Россия)¹². Интенсивности спектральных линий рассчитаны для серий аналитических навесок разной массы в коммерческом программном обеспечении «АТОМ».

Обсуждение результатов

Минеральный состав материала СО БИЛ-1

по данным ранее выполненных исследований представлен продуктами глубоководных условий осадконакопления и минералообразования, в основном, пелитовым и алевролитовым илом [7]. Диатомовая компонента составляет до 14–16% массы образца. Тонкая фракция представлена главным образом аллотигенными гидрослюдами, монтмориллонитом и каолинитом. Грубая фракция ила содержит кварц,

⁸ Bruker AXS (2007) DIFFRAC Plus Evaluation package EVA. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.

⁹ Bruker AXS (2008) Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.

¹⁰ Sympatec GmbH. [сайт]. URL: www.sympatec.com (дата обращения: 08.06.2024).

¹¹ ГОСТ 8.531-2002 Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

¹² ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Оборудование для атомно-эмиссионного анализа. [сайт]. URL: <https://www.vmk.ru/> (дата обращения: 24.01.2025).

⁷ ICDD PDF-2, Release 2007. Available at: <https://www.icdd.com/who-we-are/>.

амфибол, пироксены, полевой шпат, хлориты, гранат, сфен и циркон в аксессуарных количествах. Помимо диатомовой компоненты, среди аутигенных минералов в материале СО идентифицированы гидротетит, вернадит, псиломелан, бераунит, гидротроилит, мельниковит, пирит и вивианит.

Первичные исследования *минерального состава материала СО БИЛ-2* показали, что он более чем на половину представлен кварцем, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, а также их метаморфогенными продуктами (скаполитом, эпидотом, цизитом, ставролитом, дистеном и др.), в небольшом количестве присутствуют карбонаты (в основном кальцит). Темноцветные минералы составляют более трети от массы донных отложений. Рудные минералы (~5% от общей массы) включают ильменит, магнетит и в аксессуарных количествах мартит-гематит, лимонит, лейкоксен и пирит. Отмечены апатит, сфен и единичные зерна других минералов.

В 2023 г. исследования минерального состава порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 были проведены в ИГХ СО РАН методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометром D8 ADVANCE). Установлено процентное соотношение кристаллических фаз (табл. 1 и 2). Стандартное отклонение полуколичественных результатов порошковой рентгеновской дифракции и предел обнаружения фаз составили $\leq 10\%$ отн. и $\leq 1\%$ об. соответственно. Минералы, установленные рентгенофазовым анализом ранее и повторно, выделены жирным шрифтом (табл. 1 и 2). Ранее полученные и новые данные о минеральном составе СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 друг другу не противоречат и согласуются с литературными данными [5, 7–9].

Гранулометрический состав порошков при разработке СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 в 1991 г. оценивали ситовым анализом и при помощи лазерного дифракционного анализатора Analysette 22 в водной среде (Fritsch, Германия). Новые измерения крупности порошков были

Таблица 1. Минеральный состав СО БИЛ-1 по данным порошковой рентгеновской дифракции

Table 1. Mineral composition of BIL-1 CRM according to powder X-ray diffraction data

Кристаллическая фаза	База данных ICDD PDF-2	Отношение кристаллических фаз, %*
Кварц	PDF 01-070-3755 «Quartz (SiO ₂)»	~ 49
Полевые шпаты	альбит PDF 01-076-0927 «Albite ((Na _{0.84} Ca _{0.16})Al _{1.16} Si _{2.84} O ₈)»	~ 21
	анортит PDF 00-020-0528 «Anorthite ((Ca, Na)(Al, Si) ₂ Si ₂ O ₈)»	~ 9
	микроклин PDF 00-022-0687 «Microcline (KAlSi ₃ O ₈)»	< 1
Слюды	флогопит PDF 01-073-1658 «Phlogopite (KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH)F)»	~ 8
Хлорит	клинохлор PDF 01-089-2972 «Clinochlore (Mg _{2.5} Fe _{1.65} Al _{1.5} Si _{2.2} Al _{1.8} O ₁₀ (OH) ₈)»	~ 9
Амфибол	актинолит PDF 01-080-0521 «Actinolite (Ca _{1.68} Mg _{4.59} Fe _{0.48} Na _{0.1} Al _{0.23} Si _{7.92} O ₂₂ (OH) ₂)»	~ 4
Карбонаты	кальцит PDF 00-003-0569 «Calcite (CaCO ₃)»	< 1
Скаполит	мариалит PDF 01-086-1376 «Marialite (Na _{3.88} Ca _{0.12})(Al _{3.12} Si _{8.88} O ₂₄ Cl)»	< 1

* Процентное отношение кристаллических фаз (объемная доля) рассчитано приблизительно из-за неоднозначной идентификации химической разновидности той или иной фазы (полевой шпат, слюда, хлорит, амфибол, карбонаты) и не учитывает содержание биогенного кремнезема.

* The percentage of crystalline phases was calculated approximately due to the ambiguous identification of the chemical variety of a particular phase (feldspar, mica, chlorite, amphibole, carbonates) and did not take into account the content of biogenic silica.

Таблица 2. Минеральный состав СО БИЛ-2

Table 2. Mineral composition of BIL-2 CRM

Опτικο-минералогический анализ: 1991–1993 гг.		Рентгенофазовый анализ: новые данные, 2023 г.	
Минерал	%, об.	Кристаллическая фаза	%, об.
Кварц	24,9	Кварц	33
Плагиоклаз	20,7	Анортит	28
Калиевый полевой шпат	8,5	Альбит	9
Слюды (биотит)	8,1	Микроклин	9
Хлорит	*	Слюды (флогопит)	4
Амфибол (роговая обманка)	18,5	Клинохлор	3
Клинопироксен (диопсид)	10,1	Амфибол (роговая обманка)	8
Ортопироксен	0,4		
Ильменит	3,4	Ильменит	2
Магнетит	0,9		
Скаполит	1,0	Скаполит (мариалит)	2
Карбонаты (кальцит)	0,9	Карбонаты (кальцит)	2
Эпидот	0,7		
Гранат	0,4		
Цоизит	0,5		
Сфен	0,2		
Апатит	0,2		
Акцессорные минералы: мартит-гематит, лимонит, лейкоксен, пирит, рутил, циркон, ставролит, дистен, корунд, монацит, ксенотим	единичные зерна		
Сумма	99,4		~ 100

* Пустые клетки – нет данных.

* Empty cells – no data.

выполнены в воздушной среде на лазерном дифракционном анализаторе HELOS/BR в лаборатории ООО «СимпатеК». Измерения подтвердили, что более 90% частиц порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 имеют размеры менее 25 мкм (рис. 1, табл. 3) [10]. При сопоставимом макроэлементном составе изучаемых образцов наблюдаются значительные различия

распределений их частиц по размерам (рис. 1), отражая отличия минеральных составов.

Таким образом, за более чем 25 лет изменения размеров частиц и в целом гранулометрического состава материалов СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 не выявлено. Это свидетельствует об отсутствии процессов изменения крупности вещества стандартных образцов, то есть

Таблица 3. Гранулометрический состав СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, оцененный разными способами

Table 3. Granulometric compositions of BIL-1 and BIL-2 CRMs, evaluated by different methods

ГСО	Способ измерения	Год	Фракция (мкм), %							
			< 25	25–36	36–40	40–45	45–50	50–63	63–71	71–80
БИЛ-1	Ситовой	1991	88,1	4,90	1,7	0,2	1,6	2,2	0,8	0,5
	Analysette 22	1993	97,0	1,20	0,8	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2
	Паспорт	1994	92,3	3,00	1,3	0,2	0,8	1,5	0,5	0,4
	HELOS/BR	2014	94,18	3,91	0,68	0,65	0,36	0,21	0,01	нет
БИЛ-2	Ситовой	1992	73,55	16,81	3,89	0,90	1,97	2,20	0,35	0,29
	Analysette 22	1993	94,02	2,22	0,48	0,58	0,56	1,10	0,58	0,46
	Паспорт	1995	83,78	9,52	2,19	0,74	1,27	1,65	0,47	0,38
	HELOS/BR	2014	79,55	11,17	2,53	2,62	1,81	1,93	0,33	0,10

стабильности их агрегатного состояния при длительном хранении.

Экспериментальное изучение однородности распределения всех аттестуемых элементов в порошках многоэлементных матричных стандартных образцов состава горных пород – весьма трудоемкая и недешевая процедура. Поэтому в ГОСТ 8.531-2002 и его более ранней версии – ГОСТ 8.531-85¹³ – допускается оценивание однородности дисперсных материалов по элементам-индикаторам. Этот способ предполагает, что для элементов-индикаторов погрешность от неоднородности (σ_n) оценивается экспериментально и приписывается некоторой группе химических элементов (ХЭ), которые по теоретическим представлениям в дисперсном веществе СО распределены аналогично. В ГОСТ ISO Guide 35 этот вариант оценивания однородности также разрешен. Однако для полиминеральных веществ не регламентированы выбор процедуры разделения ХЭ на некоторое число групп, также как и выбор индивидуальных элементов-индикаторов неоднородности для каждой группы элементов или единственного элемента-индикатора для всех элементов и компонентов,

¹³ ГОСТ 8.531-85 Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

аттестуемых в СО. К решению этой проблемы при разработке многоэлементных СО для геоанализа Л. Л. Петров предложил оригинальный подход [5, 7, 11, 12]. Его суть в том, что для каждого многоэлементного типа СО все ХЭ делят на группы, для которых величины потенциальной неоднородности близки. Оценкой потенциальной неоднородности служат величины относительного стандартного отклонения (S_r), вычисленного по размахам (R) содержаний каждого элемента в выборках геохимических проб, отобранных по латерали (площади), вертикальному разрезу или по выборке проб, представляющих разные минеральные фракции СО. Для этого строят диаграмму относительной вариабельности ХЭ в веществе разрабатываемого типа СО по опубликованным данным о содержаниях этих элементов в аналогичных материалах, учитывая геохимические закономерности распределения элементов в типичных природных условиях минералообразования.

При разработке стандартных образцов донных осадков оз. Байкал однородность распределения элементов в порошках оценивали, согласно ГОСТ 8.531-85, для варианта с применением элементов-индикаторов. Подробное описание процедур составления групп элементов по степени потенциальной неоднородности

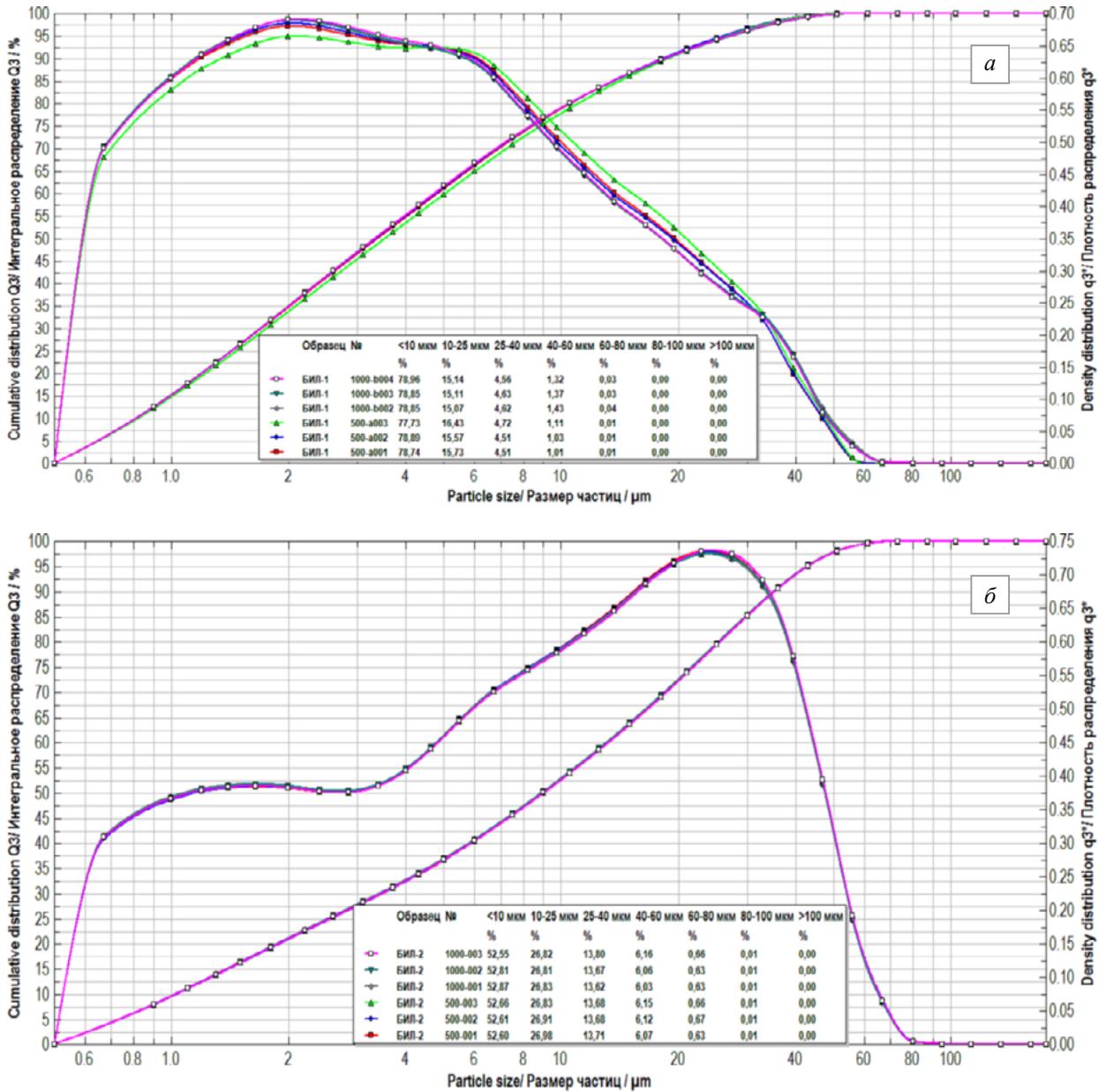


Рис. 1. Гранулометрический состав порошков СО, установленный по результатам измерений на лазерном дифракционном анализаторе HELOS/BR: *a* – БИЛ-1, *б* – БИЛ-2

Fig. 1. The powder granulometric compositions estimated by the measurements on the HELOS/BR laser diffraction analyzer: *a* – BIL-1, *b* – BIL-2

в материале СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 и выбора для каждой из них элемента-индикатора дано в работах Л. Л. Петрова [5, 7, 12]. Для построения диаграмм относительной вариабельности элементов в материале осадков были собраны литературные данные о содержаниях элементов по латерали всего оз. Байкал, хотя они были выполнены в разные годы разными

методами. Например, для СО БИЛ-2 была построена диаграмма в координатах

$$lgS_r^M \sim S_r^{лат},$$

где S_r^M – значения относительного стандартного отклонения (ОСО) по результатам определения планируемых к аттестации элементов в некоторых минеральных фракциях из табл. 2 [7];

$S_r^{\text{лат}}$ – значения ОСО по латерали для этих элементов.

Далее все элементы делили на группы по величине потенциальной неоднородности, интервальным значениям которой соответствовали экспериментальные оценки однородности распределения элементов-индикаторов.

При разработке СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 для оценивания однородности распределения использовали экспериментальные оценки (σ_n) назначенных элементов-индикаторов (табл. 4). Согласно ГОСТ 8.531–85 применили схему одноклассового дисперсионного анализа

$$P \times J = 5 \times 20,$$

где P – количество параллельных измерений; J – количество банок-фасовок.

Для СО БИЛ-1 были измерены интенсивности линий шести элементов-индикаторов:

– Ca, Mn, Ti, Fe, Zr – методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС);

– Rb – методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии (ПАЭС).

Для СО БИЛ-2 методом РФС были измерены интенсивности восьми элементов-индикаторов: Sr, Fe, K, Ca, Ti, Zr, Mn и P. Для каждого образца все другие ХЭ были разделены на 3–4 группы по величине потенциальной неоднородности и приписаны к элементам-индикаторам (табл. 4). Так, для СО БИЛ-2 в группу с наименьшей вариабильностью ($S_r^{\text{лат}} < 0,7$; $S_r^M < 2,0$) попали 15 элементов и компонентов (Si, Al, FeO, Ba, Co, Cr, Cu, La, Li, Pb, Sc, Sr, V и Zn и элементы-индикаторы Sr, Fe_{общ}, K). Во вторую группу с более высокой степенью неоднородности ($S_r^{\text{лат}} < 0,9$; $S_r^M < 2,0$) вошли Mg, Na, Ni, Rb, Sn, Y, Yb и элементы-индикаторы Ca, Ti, Zr. В третью группу ($S_r^{\text{лат}} < 1,0$; $S_r^M < 10$) – элементы Mn, Nb и компонент потери после прокаливании (ППП); фосфор был приписан только апатиту и выделен в отдельную группу, исключая его присутствие в слюдах (флогопит) и минералах с редкоземельными элементами (РЗЭ). По мнению разработчиков, литературные и экспериментальные данные, оказались хорошо согласованными с информацией об осадконакоплении в оз. Байкал и других бассейнах мира, несмотря на то, что были получены разными методами и методиками анализа в разных лабораториях, то есть отличались точностью [5, 7–9, 11, 12].

По ГОСТ 8.531–85, если для элементов-индикаторов экспериментально полученные оценки погрешности от неоднородности (σ_n) удовлетворяют условию, что $\sigma_n/\Delta_{\text{доп}} \leq 1/8$ ($\leq 0,125$) при $\Delta_{\text{СО}} \leq \Delta_{\text{доп}}$, где $\Delta_{\text{СО}}$ – погрешность аттестуемого значения массовой доли элемента и $\Delta_{\text{доп}}$ – допускаемое максимальное значение погрешности аттестации, то погрешность от неоднородности (σ_n) не учитывают в погрешности аттестуемого значения массовой доли элементов ($\Delta_{\text{СО}}$) элементов-индикаторов и групп ХЭ, которые к ним приписаны. Экспериментально полученные оценки для всех элементов-индикаторов в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, кроме фосфора в СО БИЛ-2, показали выполнение этого условия, что позволило пренебречь погрешностью неоднородности при аттестации массовых долей всех элементов и компонентов без дополнительных экспериментов (табл. 4). При расчете аттестованной массовой доли фосфора в СО БИЛ-2 была учтена его экспериментально установленная погрешность от неоднородности.

Минимальные представительные пробы для определения элементов в СО БИЛ-1 были приравнены навеске, использованной в методике РФС (0,6 г) для оценки погрешности однородности элементов-индикаторов. Это допущение привело к тому, что указанные в паспорте СО БИЛ-1 представительные пробы оказались достаточно большими – от 0,22 до 0,60 г. Известно, что вхождение одного и того же элемента в разные минеральные фазы (табл. 1 и 2) обычно увеличивает погрешность от неоднородности их распределения в объеме порошка, особенно при использовании небольших навесок. Следствием этого может оказаться увеличение представительной пробы для прямых методов анализа, которые не предусматривают изменение агрегатного состояния проб [2, 13, 16], таких как инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), рентгенофлуоресцентная спектрометрия с синхротронным излучением (РФС–СИ) или анализ суспензий с использованием рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением (РФС–ПВО), варианты дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС–ДР), атомно-эмиссионная спектрометрия индуцированная лазером (ЛИЭС – LIBS) и др. Однако для методов анализа, использующих переводение

Таблица 4. Результаты расчета погрешности от неоднородности (σ_n , %) для назначенных элементов/компонентов-индикаторов по данным РФС [12]Table 4. Values of heterogeneity error (σ_n , %) calculated via the assigned indicator elements/components by to the X-ray spectrometry data [12]

ГСО	Элемент / компонент-индикатор	Массовая доля, %	σ_n , %	$\Delta_{\text{дон}}$	$\sigma_n/\Delta_{\text{дон}}$	Группы элементов / компонентов, которые приписаны к индикатору	Критерий учета σ_n в значении аттестованной массовой доли
БИЛ-1	Ca (CaO)	1,85	0,003 6	0,108	0,033	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, Ba, Ce, Cs, Ga, Ge, Hf, La, Lu, Nd, Pb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Y, Yb, Zn	< 0,125 можно не учитывать для навески 0,6 г
	Fe (Fe ₂ O ₃ общ)	7,02	0,008 1	0,196	0,041		
	Rb*	0,009 3	0,000 048	0,001 8	0,026 8		
	Ti (TiO ₂)	0,69	0,003 57	0,04	0,089		
	Zr	0,015 6	0,000 13	0,001 83	0,071		
	Mn (MnO)	0,40	0,002 2	0,020 8	0,105		
БИЛ-2	Sr	0,054	0,000 147	0,008 1	0,018	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, Ba, Co, Cr, Cu, La, Li, Pb, Sc, V, Zn	< 0,125 можно не учитывать для навески 0,6 г
	Fe (Fe ₂ O ₃ общ)	5,395	0,003 2	0,15	0,021		
	K (K ₂ O)	1,515	0,003 2	0,098	0,032 5		
	Ca (CaO)	7,09	0,001 1	0,23	0,047	MgO, Na ₂ O, Ni, Rb, Sn, Y, Yb	
	Ti (TiO ₂)	0,76	0,003 6	0,044	0,082		
	Zr	0,020 4	0,000 22	0,002 4	0,091		
	Mn (MnO)	0,12	0,001 3	0,013	0,10	ППП, Nb	
P (P ₂ O ₅)	0,139	0,001 14	0,008 4	0,135	P ₂ O ₅	> 0,125 необходимо учитывать	

* Для определения Rb использован метод ПАЭС.

* The rubidium was determined by the method FAES.

порошковой пробы в раствор при кислотной минерализации или сплавление с флюсом, представительная навеска может быть уменьшена, т. к. растворение является дополнительной операцией гомогенизации [13]. К сожалению, при расчете представительных проб для порошка СО БИЛ-1 не были учтены результаты прямого определения 30 элементов, в том числе Ca, Zr, Sr, As, Br, Se, Hf, Ta, Na, U, Th и других элементов, методом ИНАА из навесок менее 0,075 г при относительном стандартном отклонении результатов <2%. Для СО

БИЛ-2 по аналогии с СО БИЛ-1 значения представительных проб для значений аттестованных массовых долей 30 элементов/компонентов составили от 0,20 до 0,56 г, что существенно ограничило список аналитических методов, которые были использованы или могли быть использованы в будущем для анализа природных и техногенных осадков. Также при выборе элементов-индикаторов значения неоднородности распределения элементов в порошках СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 [12] не были учтены закономерности дифференциации элементов

при образовании минералов, которыми охарактеризованы осадки (табл. 1 и 2). Так, для СО БИЛ-2 щелочные элементы не были приписаны к показателям однородности распределения калия – макроэлемента в полевых шпатах и слюдах (табл. 4). Например, Li приписан к Fe; Na и Rb – к Ca. Группы элементов-спутников железа (Ni, Co, V, Cr) и цветных металлов (Cu, Pb, Sn, Zn) были разбиты между щелочноземельными элементами Sr и Ca. К элементу-индикатору Fe приписали только четыре элемента из этих групп – Cu, Pb, V и Zn. Кроме этого, указанные при разработке СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 представительные пробы не позволяют использовать ставшие рутинными на рубеже XX–XXI веков методы химического анализа, такие как атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП, МС-ИСП), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), ИНАА и др., для которых типичные навески составляют 0,05–0,25 г.

Для устранения противоречия между ранее установленными представительными пробами и реальными аналитическими навесками современных методов КХА, а также для демонстрации возможности применения СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 по их целевому назначению для разных аналитических методов были выполнены новые эксперименты. Оценки однородности порошков и допустимых минимальных представительных проб рассчитаны с привлечением прямого метода АЭС-ДР, который не требует изменения агрегатного состояния материала СО, позволяет вводить в плазму дуги навески разной массы и измерять одновременно интенсивности нескольких сотен спектральных линий ХЭ. Такая возможность была продемонстрирована французскими разработчиками СО [14] при использовании квантометров для регистрации спектров, что обеспечило условия для экспериментальной оценки однородности порошков одновременно для макро- и микроэлементов. В настоящее время замена фотоумножителей фотодиодными линейками, применение высокоточных спектроаналитических генераторов постоянного и переменного тока в методе АЭС-ДР существенно упростили экспериментальное изучение распределения большого числа элементов в порошках СО [15].

Для исследования однородности дисперсных материалов СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 был выполнен эксперимент с применением аттестованной методики ФР.1.31.2020.36185¹⁴, описывающей метод АЭС-ДР. Использовали в соответствии с ГОСТ 8.531–2002 схему однофакторного дисперсионного анализа

$$P \times J = 5 \times 20,$$

где P – количество параллельных измерений; J – количество банок-фасовок.

Методику КХА применили для измерения интенсивностей спектральных линий 33 элементов. Анализ выполнен для пяти вариантов навесок СО БИЛ-1 (150, 120, 100, 75 и 50 мг) и для трех вариантов навесок СО БИЛ-2 (150, 100 и 50 мг). Характеристики погрешностей от неоднородности распределения элементов в порошках были рассчитаны для разных аналитических навесок. Также с использованием критерия «ничтожной» погрешности [16] оценена связь погрешности от неоднородности с массой разных аналитических навесок и фасовок, установлены допустимые минимальные представительные пробы (навески) [10]. В образце БИЛ-1 минимальные представительные пробы установлены для определения 23 аттестованных и 10 рекомендованных массовых долей элементов. Погрешности распределения в порошке остальных аттестованных элементов не были оценены экспериментально из-за ограниченной разрешающей способности спектрального оборудования. Сравнение рекомендованных ранее по данным РФС и новых значений допустимых представительных проб, полученных методом АЭС-ДР (табл. 5), показало, что для СО БИЛ-1 одинаковыми оказались только представительные пробы для определения шести элементов – Si, Ca, Mg, Ti, P и Ni. Для образца БИЛ-2 оценки представительных проб совпали только для двух макроэлементов (Si и Ca), для других 20 элементов

¹⁴ ФР.1.31.2020.36185 Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками (СТП ИГХ-020–2019) / отв. исп. Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева. Иркутск : ИГХ СО РАН, 2019. 42 с.

новые значения представительных проб, рассчитанные по данным АЭС-ДР, оказались меньше (табл. 5).

Установлено, что для большинства элементов представительные пробы порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, рассчитанные по экспериментальным данным АЭС-ДР, реально значительно меньше вычисленных по способу, предложенному на основе потенциальной неоднородности распределения элементов. Экспериментальные оценки представительных проб для определения элементов, указанных первоначально в отчетах о разработке СО БИЛ-1 и БИЛ-2, оказались в 1,5–10 раз меньше. Они соответствуют аналитическим навескам, типичным для современных методов и методик КХА. Кроме того, опубликованные в открытой печати результаты анализа СО БИЛ-1, полученные методами МС-ИСП [17–21], АЭС с разными источниками возбуждения атомов [15, 22–25], ААС [25–27], ИНАА [28], РФА-СИ [29],

убедительно подтверждают возможность использования небольших аналитических навесок. Также следует отметить, что несмотря на близкие по величине массовые доли одного и того же элемента в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, величины их представительных проб нередко значительно отличаются вследствие разного минерального и гранулометрического составов этих образцов.

Новые эксперименты по оценке однородности материала осадков оз. Байкал и расчету представительных проб показали: если разработчик СО не имеет возможности экспериментальным путем оценить массу представительной пробы для какого-либо элемента – следует указывать в качестве представительной пробы массу минимальной аналитической навески такого метода (методики), результаты которого были включены в выборку данных для установления массовой доли этого элемента при аттестации. На основании выполненных

Таблица 5. Новые допустимые представительные пробы для определения элементов/компонентов в сертифицированных стандартных образцах БИЛ-1 и БИЛ-2

Table 5. New representative probes for determining the element/component compositions of BIL-1 and BIL-2 CRMs

Элемент	Единица измерения	СО БИЛ-1			СО БИЛ-2		
		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки	
			данные 1994 г.	новые данные		данные 1995 г.	новые данные
Si	%	28,52	0,35**	0,32	29,17	0,21	0,20
Al		7,18	0,22	0,12	7,52	0,24	0,10
Ti		4140	0,07	0,075	0,456	0,21	0,10
Fe		4,91	0,13	0,10	3,77	0,21	0,10
Mn		0,31	0,13	0,10	0,092 9	0,09	0,075
Mg		1,2	0,22	0,21	1,87	0,27	0,15
Ca		1,32	0,13	0,13	5,06	0,38	0,38
Na		1,45	0,13	0,10	2,31	0,27	0,15
K		1,83	0,13	0,075	1,25	0,27	0,10
P		0,15	0,07	0,075	0,060 6	0,59	0,075

Окончание табл. 5

End of Table 5

Элемент	Единица измерения	СО БИЛ-1			СО БИЛ-2		
		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки	
			данные 1994 г.	новые данные		данные 1995 г.	новые данные
Ag	млн ⁻¹ (10 ⁻⁴ %)	<i>0,17*</i>	***	0,075	<i>0,04</i>		0,075
As		18	0,26	0,075	3,7		0,10
B		34	0,35	0,075	<i>11,5</i>		0,075
Ba		710	0,22	0,12	530	0,38	0,10
Bi		< 1		0,075	<i>0,5</i>		0,15
Cd		< 1		0,120	<i>0,4</i>		0,075
Co		18	0,26	0,075	17	0,4	0,10
Cr		66	0,60	0,050	158	0,56	0,075
Cu		52	0,15	0,075	18	0,4	0,10
Ga		16	0,22	0,10	13,2		0,10
Ge		1,4	0,49	0,075	1,36		0,075
Li		37	0,15	0,15	8,5	0,38	0,075
Mo		2,9	0,4	0,075	<i>1,6</i>		0,075
Nb		12	0,35	0,075	10	0,51	0,10
Ni		54	0,07	0,075	31	0,24	0,075
Pb		21	0,49	0,075	14	0,4	0,075
Sb		<i>0,95</i>		0,075	<i>1,2</i>		0,075
Sn		3,2	0,35	0,075	3,7	0,46	0,075
Tl		0,6		0,10	< 2		0,15
V		110	0,40	0,075	105	0,56	0,075
W		<i>4,3</i>		0,075	<i>0,8</i>		0,15
Zn		96	0,13	0,05	64	0,38	0,075
Zr		156	0,40	0,12	204	0,38	0,10

*Курсивом отмечены рекомендованные /информационные массовые доли элементов.

**Ранее установленные представительные навески элементов, которые оценены по новым экспериментальным данным значительно меньшими величинами, выделены жирным шрифтом.

***Пустые клетки – нет данных.

*The recommended/informational mass fractions of the elements are marked in italics.

**Previously established representative element weights, which are estimated by significantly lower values according to new experimental data, are highlighted in bold.

***No data.

экспериментов и учета этого условия в обновленных паспортах СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 указаны новые допустимые представительные пробы для определения элементов и компонентов, массовые доли которых установлены как аттестованные или рекомендованные (табл. 6).

Таким образом, повторно выполненное изучение минерального и гранулометрического составов СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 свидетельствует о стабильности вещества стандартных образцов, а следовательно – и его элементных составов, которые охарактеризованы установленными при аттестации значениями МХ элементов и компонентов. Новые данные о неоднородности распределения элементов, полученные экспериментально для 33 элементов,

убедительно показали, что представительные пробы для определения большого списка элементов имеют массу 0,05–0,2 г и обеспечивают получение надежных результатов с использованием аналитических навесок, типичных для современных аналитических методов (АЭС-ИСП, МС-ИСП, ИНАА, РФС-ПВО, ААС и др.). Новые аналитические данные, полученные этими методами, позволяют расширить список элементов и уточнить их содержания, характеризующие уникальные референтные материалы осадков оз. Байкал. Описанные в статье исследования демонстрируют, что новые данные могут быть применены для анализа стабильности аттестованных массовых долей элементов в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2. При

Таблица 6. Наименьшие представительные пробы

Table 6. The smallest representative probes

СО	Элемент/компонент	Масса наименьшей представительной пробы, г
БИЛ-1	Cr, Zn, Y	0,050
	Ce, Cs, Eu, Hf, Lu, Nd, Ni, P, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, Yb	0,070
	Ag, As, B, Bi, Co, Cu, F, Ge, Mo, Nb, Pb, Sb, Sn, V, W	0,075
	Be, Fe _{общ} , Mn, Na, Dy, Er, Gd, Hg, Ho, La, Lu, Pr, Se, Sr, Tm, Tl	0,10
	Al, Ba, Cd, Ga, Zr	0,12
	Ca, Cs, La, Li	0,15
	C _{орг} , CO ₂ , FeO	0,20
	Mg	0,22
	Si	0,32
	S _{общ}	0,49
ППП, H ₂ O ⁺ , H ₂ O ⁻	1,0	
БИЛ-2	Ag, B, Cd, Ge, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, V, Zn	0,075
	Al, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe _{общ} , Ga, Gd, Ho, K, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Sm, Sr, Tb, Ti, Tm, Y, Yb, Zr	0,10
	Bi, Cs, Mg, Na, Rb, Tl, W	0,15
	Si, C _{орг} , CO ₂ , FeO	0,20
	Ca	0,38
	ППП, S _{общ} , H ₂ O ⁺ , H ₂ O ⁻	0,5–1,0

этом следует отметить, что современный перечень методов и методик существенно отличается от того, который использовался ранее при аттестации.

Оценивание стабильности аттестованных метрологических характеристик СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2. СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 были аттестованы способом межлабораторного эксперимента (МЛЭ). МХ – аттестованные значения и погрешности аттестованных значений массовых долей элементов/компонентов – в БИЛ-1 установлены по результатам 75 лабораторий (в том числе 24 зарубежных) с использованием 16 методов (методик) измерений; в БИЛ-2 – по результатам 43 лабораторий и 11 методов (методик) измерений, основанных на разных физических и химических принципах.

Оценивание стабильности МХ с целью продления срока годности экземпляров СО

утвержденных типов БИЛ-1 и БИЛ-2 выполнено в условиях естественного старения (п. 4.3–4.5 Р 50.2.031-2003) способом, который предусматривает установление зависимости погрешности аттестованного значения СО от времени (п. 6.4.1 Р 50.2.031-2003). Статистическая обработка результатов выполнена согласно п. 5 Р 50.2.031-2003. Используемые при расчетах обозначения и формулы приведены в табл. 7. Гипотезы о равенстве нулю коэффициента a в предполагаемой линейной модели зависимости сглаженных оценок погрешности определения аттестованных значений массовой доли каждого элемента от временной нестабильности $U_n = at_n + \varepsilon_n$ были проверены для каждого из аттестованных значений массовой доли элемента/компонента СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2. Для этого были обработаны реальные аналитические данные КХА, накопленные за 30 лет.

Таблица 7. Обозначения, определения и формулы расчета промежуточных и окончательных результатов статистической обработки аналитических данных согласно Р 50.2.031-2003

Table 7. Designations, definitions and formulas for calculating intermediate and final results of statistical processing of analytical data according Р 50.2.031-2003

Обозначение	Определение	Формула
α	Коэффициент для экспоненциального сглаживания, зависящий от отношения стандартного отклонения случайной погрешности к допускаемой величине погрешности аттестованного значения элемента в СО	Выбирается в зависимости от S/Δ_A
a	Коэффициент линейной зависимости сглаженных оценок погрешности от нестабильности	$a = \frac{6 \cdot \sum_{n=1}^{N-1} n \cdot U_{n+1}}{\tau \cdot (N-1) \cdot (2N-3)}$
\hat{A}	Возможное изменение аттестованного значения массовой доли элемента в СО в течение срока годности СО	
A	Аттестованное значение МХ каждого элемента (компонента)	Паспортные данные СО
C_n	Результат измерения аттестованного значения характеристики в n -й момент времени	Вычисления выполнены в соответствии с методикой анализа
Δ_T	Допускаемое значение погрешности от нестабильности	$\Delta_T = \frac{2}{3} \Delta_A$
Δ_A	Допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО	Паспортные данные СО

Окончание табл. 7

End of Table 7

Обозначение	Определение	Формула
d_n	Отклонение аттестованного значения от нестабильности в n -й момент времени	$d_n = C_n - A$
ε_n	Значение случайной погрешности результатов измерений в момент времени t_n	
N	Минимальное число результатов измерений аттестуемой характеристики C_n ($n = 1, 2, \dots, N$) через равные промежутки времени τ/N в момент времени t_n	Устанавливается из отношения $S/\Delta_A \leq 2$
R_n	Скользящий размах	$R_n = C_n - C_{n-1} $
\bar{R}	Средний размах	$\bar{R} = \frac{1}{N-1} \sum_{n=2}^N R_n$
S_a	Стандартное отклонение коэффициента a	$S_a = \frac{S_U}{\tau} \sqrt{\frac{6N}{2N-3}}$
S_U	Стандартное отклонение сглаженных оценок	$S_U = 0.89\bar{R}$
τ	Временной период контроля срока стабильности МХ	30 лет
T	Срок годности материала СО	$T \leq \frac{\Delta_T}{t_{(N-1), 0.95} \cdot S_a}$
\hat{t}	Статистика Стьюдента	$\hat{t} = \frac{ d }{S_a}$
$t_{(N-1), 0.95}$	Квантиль распределения Стьюдента со степенью свободы $(N-1)$ и доверительной вероятности 0,95	Табличное значение
t_n	Равные промежутки времени (момент времени, равный одному году)	$t_n = (n-1) \frac{\tau}{N}$
U_n	Сглаженное значение погрешности от нестабильности в n -й момент времени	$U_n = \alpha \cdot d_n + (1-\alpha) \cdot U_{n-1}$

Сбор аналитических данных и их статистическая обработка. Собранные для статистической обработки аналитические данные получены в лабораториях аналитического отдела ИГХ СО РАН при проведении внутреннего лабораторного контроля (ВЛК) качества результатов КХА^{15,16} методами и методиками изме-

¹⁵ ОСТ 41-08-265-04. УКАР. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2004.

¹⁶ РМГ 61–2014. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного

рений (МИ), которые основаны на разных физических и химических принципах (АЭС-ДР, ПАЭС, АЭС-ИСП, ААС, МС-ИСП, ИНАА, РФС, потенциометрия (П), гравиметрия (Г), титриметрия (Т) и спектрофотометрия (СФ)), а также опубликованы в открытой печати. Таким образом, был сохранен принцип проведения МЛЭ, примененный при аттестации этих СО. Для СО БИЛ-1 было собрано 2935 измерений для 45 элементов из 49 элементов и компонентов,

химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК издательство стандартов, 2010.

массовые доли которых аттестованы. Для СО БИЛ-2 – более 1 500 измерений для 29 из 30 элементов и компонентов. За последние 20 лет наибольшее число данных было получено методом АЭС с разными источниками возбуждения атомов (дуговой разряд, индуктивно связанная плазма и пламя) и МС-ИСП. Большинство методик измерения, использованных для анализа СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, аттестованы и соответствуют III категории ОСТ 41-08-212-2004¹⁷. Прослеживаемость результатов анализа к единице величины «массовая доля компонента», использованных для оценивания стабильности МХ, была обеспечена применением компетентными испытательными лабораториями, в том числе аккредитованными на соответствие ГОСТ ISO / IEC17025, поверенных СИ и СО утвержденных типов, имеющих установленную метрологическую прослеживаемость.

Для оценивания стабильности МХ собранные за 30 лет результаты измерений массовых долей каждого аттестованного элемента/компонента СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, полученные разными методами и методиками, объединяли в общие выборки. Минимальный объем такой выборки по каждому элементу (минимальное требуемое число измерений – N) согласно п. 4.4 Р 50.2.031-2003 рассчитывали по отношению

$$S/\Delta_{\text{доп}} \leq 2,$$

где S – стандартное отклонение случайной погрешности использованной методики измерения; $\Delta_{\text{доп}}$ – допускаемое значение погрешности аттестованного значения МХ, заданное в техническом задании на разработку СО.

При аттестации СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 для каждого значения погрешности аттестованной МХ было выполнено условие $\Delta_A \leq \Delta_{\text{доп}}$, поэтому для расчета использовали отношение $S/\Delta_A \leq 2$. Для всех элементов, массовые доли которых были аттестованы, допустимая характеристика $\Delta_{\text{доп}}$ превышает Δ_A , поэтому значение отношения S/Δ_A растет, а минимальное число измерений (N) увеличивается. Несмотря на более жесткие условия расчета N , объединение результатов разных методик в общие пометодные

¹⁷ ОСТ 41-08-212-2004. УКАР. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: Изд-во ФНМЦ ВИС, 2004.

выборки не привело к увеличению случайной погрешности S , и величина S/Δ_A оказалась ≤ 2 . За годы после аттестации и введения в действие Р 50.2.031-2003 при временном интервале в один год вычисленное для разных элементов минимальное требуемое число измерений N для построения линейной зависимости $U_n = at_n + \varepsilon_n$ составило от 4 до 25 значений для разных ХЭ. Например, если в рамках ВЛК результаты определения элементов Eu, La, Li, Lu, Nd, Sm, Sr, Ta, Tb и Th в СО БИЛ-1 и элементов Ba, Nb, Ni и Y в СО БИЛ-2 были получены с использованием одних и тех же методик, то требовалось только четыре измерения за 30 лет. Для элементов Al, P, Cr и Ge в СО БИЛ-1 необходимое минимальное число измерений N составило 44; для Cr и La в СО БИЛ-2 – 44 и 34 соответственно. Однако фактически для каждого ХЭ число накопленных за 30 лет измерений было как минимум в два раза больше $N = 28$. Поэтому если измерение массовой доли (A) конкретного ХЭ в течение одного года было выполнено по одной и той же методике несколько раз, то для включения в выборку данных измерение C_n рассчитывали как среднее значение. Таким образом, для каждого ХЭ в исследуемых СО число данных в выборках превышало расчетное требуемое значение N .

Далее статистическая обработка данных включала расчет промежуточных характеристик стабильности: разности текущих измерений d_n , промежуточных результатов сглаживания, сглаженных значений U_n и текущих размахов R_n . Окончательные результаты статистической обработки экспериментальных аналитических данных для каждого из 47 элементов и компонентов, аттестованных в СО БИЛ-1, и 28 элементов/компонентов, аттестованных в СО БИЛ-2, представлены в табл. 8 и 9: величина среднего размаха результатов, коэффициент a линейной зависимости, расчетное и табличное значения критерия Стьюдента, максимально возможное значение МХ (\hat{A}) и вывод о зависимости погрешности \hat{A} от времени хранения. Экспериментальных данных для расчета стабильности МХ для компонентов FeO, ППП в СО БИЛ-1 и Yb в СО БИЛ-2 оказалось недостаточно.

Проблемы экспериментального изучения стабильности во времени компонентов FeO и ППП были в свое время выявлены

в работе [32] при продлении сроков годности СО утвержденных типов горных пород состава щелочного агпаитового гранита СГ-3 (ГСО 3333-85), метаморфического сланца ССЛ-1 (ГСО 3131-85), доломитизированного известняка СИ-2 (ГСО 3193-85) и полевошпат-содержащего доломита СИ-3 (ГСО 3192-85). Однако разрешить их не удалось при использовании существующих методик анализа, поэтому МХ этих и других соединений и элементов, для которых экспериментальные измерения отсутствовали или имелось их недостаточное количество, были приписаны сроки годности элементов-индикаторов, входящих вместе с ними в устойчивые природные ассоциации. Для СО БИЛ-1 вариации времени годности (T) разных элементов составили от 50 лет до 91 года (табл. 8). Минимальные значения времени годности материала – 50 лет – получены для Ge, Rb и Th. Этот же минимальный срок годности приписан аттестованным значениям массовых долей элементов, для которых индивидуальные измерения не выполняли, но которые входят в устойчивые природные ассоциации с компонентами/элементами-индикаторами: FeO – MnO; $S_{\text{общ}}$ – $Fe_2O_{3\text{общ}}$ и Yb – Y.

Для разных элементов в СО БИЛ-2 вариации времени годности (T) составили от 46 до 140 лет (табл. 9). Минимальные значения – 46 лет – получены для Cr и La. Этот же минимальный срок годности приписан МХ соединения FeO, для которого индивидуальные измерения не выполняли, но вероятность изменения его массовой доли связана с процессами одновременного окисления железа и марганца. Кроме того, для компонентов $Fe_2O_{3\text{общ}}$ и MnO экспериментально показано, что окислительные процессы не прогнозируются в течение 48 лет, что позволяет предположить отсутствие влияния времени хранения на стабильность МХ всех элементов и компонентов СО БИЛ-2 за более короткий период времени в 45 лет.

Необходимо отметить, что для одних и тех же элементов в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 разброс времени годности (T) оказался разным, несмотря на то, что число обработанных данных во всех выборках превышало расчетное требуемое число N . Статистическая обработка данных для 28 элементов в СО БИЛ-1

не выявила влияния времени хранения на величину погрешности аттестованного значения МХ, а для 17 элементов (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K, P, Eu, Ge, Hf, Nd, Sm, Ta, Tb, Th и Y) такое влияние существует, но в рамках допуска погрешности в течение расчетного периода времени (табл. 8). Для СО БИЛ-2 такое влияние выявлено только для четырех элементов (Na, Li, Pb и V), так как МХ редкоземельных и высокозарядных элементов аттестованы не были. Основной причиной выявленного влияния явилось существенное изменение номенклатуры методов (методик) КХА, по результатам которых были установлены аттестованные МХ, по сравнению с использованными при проведении ВЛК в последние 20 лет. Например, для СО БИЛ-1 аттестованные значения массовых долей оксидов порообразующих элементов были установлены, в основном, по данным химических методов анализа, использующих перевод проб в раствор. Так, при аттестации содержания кремния в виде SiO_2 доля результатов методов СФ, ААС и АЭС-ИСП составляла около 70%, а в результатах ВЛК она снизилась до $\approx 20\%$. Аналогичные зависимости установлены для макроэлементов Al, Fe, Mn, Ca, K и P. Определение Eu, Ge, Hf, Nd, Sm, Ta, Tb, Y и Th в настоящее время выполняют одновременно преимущественно методом МС-ИСП, тогда как ранее для этого использовали методы ИНАА, хроматографии, АЭС и ААС с предварительной сорбцией или экстракцией. Таким образом, статистическая обработка накопленных результатов ВЛК показала, что рекомендованная в Р 50.2.031-2003 расчетная линейная модель оказалась чувствительной к изменениям структуры экспериментальных данных. В тоже время при сборе данных за длительный период времени такие изменения неизбежны, так как обусловлены сменой парадигмы геоанализа на рубеже веков и массовым применением не одноэлементных, а более производительных инструментальных многоэлементных аналитических методов КХА [15].

Собранные за 10 лет результаты определения элементов/компонентов в СО БИЛ-1, полученные классическими одноэлементными (ААС, СФ, Т и др.) и современными многоэлементными методами (МС-ИСП, АЭС-ИСП, АЭС-ДР, РФС и др.) при выполнении

Таблица 8. Величины среднего размаха, коэффициента a , расчетного и табличного критерия изменения аттестованного значения МХ от времени храненияTable 8. The values of the average range, coefficient a , the Student's calculated and tabular criteria, depending on the storage time

Компонент / элемент	Единица величины	A	Δ_A	Δ_T	Средний размах	S_U	S_a
SiO ₂	массовая доля, %	61,07	0,26	0,173	0,215	0,025 1	0,001 57
TiO ₂		0,69	0,03	0,02	0,020	0,003 1	0,000 19
Al ₂ O ₃		13,57	0,13	0,087	0,056	0,015 2	0,000 93
Fe ₂ O ₃		7,02	0,15	0,1	0,102	0,016 6	0,001 01
MnO		0,4	0,02	0,013	0,024	0,002 2	0,000 13
CaO		1,85	0,09	0,06	0,067	0,007 2	0,000 44
MgO		2	0,07	0,047	0,043	0,008 1	0,000 5
Na ₂ O		1,96	0,07	0,047	0,098	0,006 9	0,000 42
K ₂ O		2,21	0,08	0,1	0,22	0,016 6	0,001 01
P ₂ O ₅		0,345	0,015	0,01	0,018	0,002	0,000 1
As		млн ⁻¹	18	3	2	2,78	0,255 9
B	34		6	4	4,00	0,700 9	0,043
Ba	710		70	46,667	31,5	8,331 8	0,514 25
Be	2,7		0,4	0,267	0,286	0,049 6	0,003 03
Ce	80		5	3,333	3,76	0,447 2	0,028 6
Co	18		2	1,333	1,2	0,225 3	0,013 66
Cr	66		4	2,667	4,22	0,489 5	0,029 69
Cs	6		1	0,667	0,719	0,110 7	0,006 74
Cu	52		7	4,667	2,62	0,489 5	0,029 69
Eu	1,4		0,2	0,133	0,083	0,020 5	0,001 3
F	600		60	40	25,6	5,545 4	0,340 4
Ga	16		2	1,333	1,5	0,216 2	0,013 21
Ge*	1,4		0,2	0,133	0,197	0,024 9	0,001 52
Hf	3,9		0,7	0,467	0,365	0,056 1	0,003 5
La	45		6	4	2,06	0,534	0,033
Li	37		4	2,7	1,25	0,315 5	0,019 28

Стьюдента, рассчитанные сроки годности экземпляра СО БИЛ-1 и максимально возможное

the calculated shelf life of BIL-1 CRM and the maximum possible change in the certified value

a	Критерий Стьюдента		Вывод о зависимости погрешности от времени хранения	T , лет	\hat{A}	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A $
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$				
-0,011 2	7,14	1,81	влияет	61,0	60,39	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
-0,000 2	0,90	1,78	не влияет	59,2	0,68	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,016 4	17,58	1,77	влияет	53,0	12,7	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,002 0	2,00	1,76	влияет	56,4	7,13	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,000 4	2,86	1,75	влияет	57,2	0,38	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,001 3	2,90	1,76	влияет	77,6	1,95	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,005 6	11,13	1,77	влияет	53,2	2,3	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
-0,000 5	1,08	1,75	не влияет	64,3	1,93	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,004 2	4,18	1,76	влияет	56,4	1,97	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,000 3	2,78	1,75	влияет	57,2	0,361	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,021 0	1,35	1,74	не влияет	74,0	20	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,060 6	1,41	1,74	не влияет	53,4	31	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,814 4	1,58	1,77	не влияет	51,4	752	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,004 4	1,46	1,76	не влияет	50,2	2,5	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,012 2	0,43	1,86	не влияет	62,8	80,8	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,009 2	0,68	1,74	не влияет	56,1	17	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,004 4	0,15	1,74	не влияет	51,6	66	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,010 2	1,52	1,75	не влияет	56,6	5,4	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,008 7	0,29	1,74	не влияет	90,3	53	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,007 2	5,52	1,86	влияет	55,1	1,0	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,462 8	1,36	1,77	не влияет	66,5	631	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,014 7	1,11	1,76	не влияет	57,5	17	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,006 0	3,98	1,75	влияет	50,1	1,7	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,007 5	2,14	1,81	влияет	73,8	4,5	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,054 9	1,66	1,78	не влияет	68,2	41,3	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,016 8	0,87	1,76	не влияет	79,7	38	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$

Окончание табл. 8

End of Table 8

Компонент / элемент	Единица величины	A	Δ_A	Δ_T	Средний размах	S_U	S_a
Lu	млн ⁻¹	0,4	0,05	0,033	0,02	0,005 2	0,000 33
Mo		2,9	0,5	0,333	0,328	0,041 6	0,002 53
Nb		12	2	1,333	1,09	0,190 1	0,011 6
Nd		39	5	3,333	1,79	0,433 5	0,028 2
Ni		54	6	4	3,45	0,732 7	0,044 59
Pb		21	3	2	1,92	0,352 7	0,021 39
Rb		93	5	3,333	3,75	0,630 8	0,038 26
Sc		13	2	1,333	1,79	0,171	0,010 45
Sm		7	1	0,667	0,496	0,099 1	0,006 5
Sn		3,2	0,5	0,333	0,441	0,049 8	0,003 03
Sr		266	30	20	7,87	1,999 6	0,123 42
Ta		0,84	0,15	0,1	0,076	0,016	0,001
Tb		0,9	0,1	0,067	0,053	0,010 8	0,000 69
Th		12,7	1,3	0,867	0,728	0,153 1	0,009 6
U		12	1,1	0,733	0,822	0,116 6	0,007 3
V		110	11	7,333	7,22	1,269 8	0,077 28
Y		30	4	2,667	2,68	0,445	0,027 6
Zn		96	14	9,333	7,81	1,229 4	0,074 56
Zr		156	13	8,667	6,79	1,265	0,077 3

* Жирным шрифтом выделены элементы, для которых определен минимальный срок годности 50 лет.

* Chemical elements with a minimum shelf life of 50 years are shown in bold.

ВЛК (например, ОСТ 41-08-212-2004 или РМГ 61–2010¹⁸), а также опубликованные данные были объединены в выборки по методам. В табл. 10 для таких выборок были рассчитаны средние значения массовой доли (\hat{C}) и доверительные интервалы ($\pm \Delta\hat{C}$) элемента (компонента). Аттестованные МХ и средние значения массовых долей элементов, полученные

¹⁸ РМГ 61–2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК издательство стандартов, 2010.

разными аналитическими методами, сравнивали между собой с помощью критерия Стьюдента при $P=0,95$. Для всех выборок из табл. 10 выполнялось условие $t_{\text{экс.}} < t_{\text{табл.}}$, что трактовали как отсутствие статистически значимых изменений аттестованного значения МХ элемента за этот период времени после аттестации, несмотря на увеличение доверительного интервала $\Delta\hat{C}$ для некоторых элементов и некоторых методов. Для большинства методик КХА погрешности результатов определения макрокомпонентов оказались больше

a	Критерий Стьюдента		Вывод о зависимости погрешности от времени хранения	T , лет	\hat{A}	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A $
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$				
-0,000 3	0,92	1,86	не влияет	53,9	0,4	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,002 4	0,96	1,75	не влияет	75,3	3,1	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,005 0	0,43	1,76	не влияет	65,4	12,3	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,122 8	4,35	1,89	влияет	62,5	31,3	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,066 0	1,48	1,75	не влияет	51,3	51	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,036 5	1,71	1,74	не влияет	53,7	23	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,048 0	1,26	1,74	не влияет	50,0	91	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,015 6	1,49	1,76	не влияет	72,6	12	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,025 3	3,89	1,89	влияет	54,2	5,6	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,003 0	0,98	1,75	не влияет	62,9	3	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,159 7	1,29	1,78	не влияет	91,2	281	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,003 6	3,58	1,81	влияет	55,3	0,6	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,002 7	3,98	1,86	влияет	52,3	0,8	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,028 5	2,97	1,81	влияет	50,0	14,1	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,011 6	1,58	1,81	не влияет	55,5	11,4	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,078 9	1,02	1,75	не влияет	54,3	106	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,147 6	5,35	1,79	влияет	54,0	22	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
0,107 2	1,44	1,74	не влияет	71,9	104	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,130 6	1,69	1,76	не влияет	63,8	148	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$

погрешности аттестации $\Delta\hat{C} \geq \Delta_A$. При определении микроэлементов в основном наблюдали соотношение $\Delta_A \geq \Delta\hat{C}$. В первую очередь это связано с величиной допустимых норм погрешностей, которые использовали при аттестации¹⁹. Допустимые нормы относительной погрешности результатов количественного

¹⁹ МПРиЭ ОСТ 41-08-212-2004. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2004.

определения породообразующих элементов составляют менее 1–10%, тогда как для микроэлементов – до 30%¹⁹. Поэтому реализацию условия $\Delta_A \geq \Delta\hat{C}$ рассматривали как убедительное свидетельство в пользу статистически незначимых изменений элементного состава СО БИЛ-1 и стабильности его аттестованных МХ. Для выборок данных, обобщенных по нескольким методам, также были рассчитаны среднее значение (C) и доверительный интервал ($\pm \Delta C$), которые несущественно отличались от аттестованных значений массовых долей (табл. 10).

Таблица 9. Величины среднего размаха, коэффициента а, расчетного и табличного критерия изменения аттестованного значения МХ от времени хранения

Table 9. The values of the average range, coefficient a, the Student's calculated and tabular criteria depending on the storage time

Компонент/элемент	Единица величины	A	Δ_A	Δ_T	S	Средний размах	S_U	S_a	
SiO ₂	% мас.	62,46	0,26	0,17	0,20	0,036	0,032	0,002 0	
TiO ₂		0,76	0,030	0,020	0,018	0,003 9	0,003 5	0,000 2	
Al ₂ O ₃		14,22	0,22	0,15	0,149	0,031	0,028	0,001 7	
Fe ₂ O ₃		5,39	0,11	0,07	0,054	0,016	0,014	0,000 9	
P ₂ O ₅		0,14	0,008	0,005	0,006	0,001 1	0,001 0	0,000 1	
CaO		7,09	0,21	0,14	0,16	0,029 4	0,026 2	0,001 6	
MgO		3,12	0,12	0,08	0,08	0,015 9	0,014 2	0,000 9	
MnO		0,12	0,010	0,007	0,007	0,001 5	0,001 3	0,000 1	
Na ₂ O		3,11	0,09	0,06	0,055	0,013 6	0,012 1	0,000 73	
K ₂ O		1,51	0,05	0,03	0,027 8	0,007	0,006	0,000 4	
ППП		1,78	0,08	0,05	0,1	0,01	0,01	0,001	
Ba		млн ⁻¹	530	80	53	15	4,0	3,6	0,21
Co			17	2	1,3	1,56	0,29	0,26	0,016
Cr			158	10	7,0	10,5	1,64	1,46	0,088
Cu	18		3	2,0	1,9	0,38	0,34	0,020	
La	19		3	2,0	3,7	0,47	0,42	0,025	
Li	8,5		1,6	1	1,2	0,25	0,22	0,013	
Nb	10		2	1,3	1,1	0,25	0,22	0,013	
Ni	31		6	4,0	3,8	0,91	0,81	0,049	
Pb	14		2	1,3	1,4	0,29	0,26	0,015	
Rb	39		7	5	2,8	0,7	0,63	0,038	
Sc	19		3	2,0	1,62	0,34	0,300	0,019	
Sn	3,7		1	0,5	0,21	0,060	0,053	0,003 2	
Sr	580		30	20	20	2,4	2,1	0,13	
V	105		10	7,0	9,6	1,19	1,06	0,06	
Y	24		4	2,7	2,3	0,47	0,41	0,025	
Yb	2,7		0,5	0,33	0,3	0,06	0,06	0,004	
Zn	64		11	7,3	6,9	1,49	1,32	0,080	
Zr	204		22	15	9,9	2,36	2,10	0,127	

* Жирным шрифтом выделены элементы, для которых определен минимальный срок годности 46 лет.

* Chemical elements with a minimum shelf life of 46 years are shown in bold.

Стьюдента, рассчитанные сроки годности экземпляра СО БИЛ-2 и максимально возможное

the calculated shelf life of BIL-2 CRM and the maximum possible change in the certified value

a	Критерий Стьюдента		Вывод о зависимости погрешности от времени хранения	T, лет	\hat{A}	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A $
	t _{расч}	t _{табл}				
-0,001 1	0,54	1,76	не влияет	49	62,41	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,000 4	1,69	1,73	не влияет	55	0,78	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,002 8	1,61	1,77	не влияет	49	14,35	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,001 0	1,17	1,72	не влияет	49	5,44	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,000 1	1,09	1,73	не влияет	51	0,14	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,000 3	0,19	1,76	не влияет	50	7,11	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,001 4	1,62	1,78	не влияет	51	3,19	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,000 1	0,75	1,73	не влияет	48	0,12	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,003 7	5,05	1,73	влияет	48	3,29	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,000 2	0,59	1,73	не влияет	52	1,52	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,000	0,88	1,83	не влияет	55	1,76	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,36	1,67	1,73	не влияет	143	581	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,026	1,66	1,73	не влияет	49	16	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,15	1,70	1,73	не влияет	46	165	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,033	1,63	1,73	не влияет	57	16	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,04	1,47	1,73	не влияет	46	21	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,05	3,65	1,73	влияет	48	11	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
-0,01	0,95	1,73	не влияет	56	9	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,08	1,72	1,73	не влияет	48	35	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,095	6,14	1,73	влияет	49	9	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
-0,038	1,01	1,73	не влияет	72	36	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,015	0,78	1,83	не влияет	58	18	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,00	1,32	1,73	не влияет	84	3,3	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,19	1,51	1,79	не влияет	88	597	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,18	2,84	1,73	влияет	64	116	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,016	0,65	1,73	не влияет	63	25	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,002	0,70	1,83	не влияет	51	2,8	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,121	1,52	1,73	не влияет	53	58	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,14	1,07	1,73	не влияет	68	213	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$

Таблица 10. Аттестованные метрологические характеристики для элементов (компонентов) в СО БИЛ-1 и средние значения и их погрешности для этих же элементов (компонентов) вычисленные по данным, собранным за 10 лет

Table 10. Certified metrological characteristics for elements (components) for BIL-1 CRM and average values and their errors for the same elements (components) calculated from data sets collected over 10 years

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ_A и Δ_C
		A	Δ_A		\hat{C}_i	$\pm \Delta \hat{C}_i$	C	$\pm \Delta C$	
SiO ₂		61,07	0,26	АЭС ДР	60,71	0,44	60,45	0,40	$\Delta_A < \Delta_C$
				АЭС-ИСП	60,79	0,50			
				РФС	59,90	0,20			
				СФ	60,39	0,60			
TiO ₂		0,69	0,03	АЭС ДР	0,67	0,10	0,678	0,012	$\Delta_A > \Delta_C$
				АЭС-ИСП	0,70	0,05			
				МС-ИСП	0,67	0,01			
				РФС	0,67	0,01			
				СФ	0,68	0,02			
Al ₂ O ₃	%	13,57	0,13	ААС	13,36	0,08	13,11	0,49	$\Delta_A < \Delta_C$
				АЭС ДР	13,43	1,0			
				АЭС-ИСП	12,36	2,67			
				РФС	13,3	0,01			
Fe ₂ O ₃		7,02	0,15	ААС	6,84	0,05	6,89	0,18	$\Delta_A < \Delta_C$
				АЭС ДР	6,69	1,00			
				АЭС-ИСП	7,13	0,34			
				РФС	6,88	0,03			
CaO		1,85	0,09	ААС	1,70	0,20	1,78	0,11	$\Delta_A < \Delta_C$
				АЭС ДР и	1,92	0,30			
				АЭС-ИСП	1,68	0,60			
				РФС	1,81	0,01			
MgO		2,00	0,07	ААС	1,99	0,03	2,00	0,03	$\Delta_A > \Delta_C$
				АЭС ДР	2,01	0,07			
				АЭС-ИСП	2,03	0,10			
				РФС	1,96	0,07			

Продолжение табл. 10
Continuation of Tabl. 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ_A и Δ_C
		A	Δ_A		\hat{C}_i	$\pm \Delta \hat{C}_i$	C	$\pm \Delta C$	
MnO	%	0,40	0,02	ААС	0,4	0,01	0,388	0,007	$\Delta_A > \Delta_C$
				АЭС ДР	0,39	0,03			
				АЭС-ИСП	0,38	0,11			
				МС-ИСП	0,39	0,01			
				РФС	0,38	0,01			
K ₂ O		2,21	0,08	ПАЭС	2,2	0,02	2,20	0,02	$\Delta_A > \Delta_C$
				АЭС-ИСП	2,22	0,50			
				РФС	2,19	0,02			
Na ₂ O		1,96	0,08	АЭС ДР	1,79	0,30	1,86	0,09	$\Delta_A < \Delta_C$
				ПАЭС	1,99	0,03			
				АЭС-ИСП	1,81	0,43			
				РФС	1,85	0,01			
P ₂ O ₅		0,345	0,015	АЭС ДР	0,353	0,028	0,350	0,006	$\Delta_A > \Delta_C$
				РФС	0,353	0,006			
				СФ	0,344	0,008			
As	млн ⁻¹	18	3	ААС	15,75	1	18,5	3,3	$\Delta_A \leq \Delta_C$
				АЭС ДР	16	4			
				МС-ИСП	23	3			
				РФС	19,3	0,5			
B		34	6	АЭС ДР	36	6	36	6	–
Ba		710	70	АЭС ДР	735	20	698	39	$\Delta_A > \Delta_C$
				МС-ИСП	691	49			
				РФС	668	18			
Be		2,7	0,4	АЭС ДР	2,61	0,2	2,4	0,3	$\Delta_A > \Delta_C$
				АЭС-ИСП	2,15	0,6			
				МС-ИСП	2,51	0,1			

Продолжение табл. 10

Continuation of Tabl. 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ_A и Δ_C
		A	Δ_A		\hat{C}_i	$\pm \Delta \hat{C}_i$	C	$\pm \Delta C$	
Ce	млн ⁻¹	80	5	АЭС ДР	86	19	85,0	5,2	$\Delta_A \leq \Delta_C$
				АЭС-ИСП	89	2			
				МС-ИСП	80	3			
Co		18	2	ААС	18	1	17,6	1,5	$\Delta_A \leq \Delta_C$
				АЭС ДР	16	2			
				АЭС ДР	18	1			
				МС-ИСП	16	1			
				РФС	20	1			
Cr		66	4	ААС	66	2	71	4	$\Delta_A = \Delta_C$
				АЭС ДР	73	6			
	АЭС-ИСП			79	3				
	МС-ИСП			68	4				
	РФС			70	1				
Cs	6	1	ПАЭС	4,7	0,4	5,3	1,1	$\Delta_A \leq \Delta_C$	
			МС-ИСП	5,8	0,4				
Cu	52	1	ААС	47	3	49	3	$\Delta_A < \Delta_C$	
			ААС	51	1				
			АЭА ДР	54	3				
			АЭА-ИСП	47	2				
			МС-ИСП	43	2				
			РФА	49	1				
Eu	1,4	0,2	МС-ИСП	1,3	0,1	1,3	0,1	$\Delta_A > \Delta_C$	
F	600	60	АЭС ДР	630	20	649	37	$\Delta_A > \Delta_C$	
			П	668	80				
Ga	16	2	АЭС ДР	18	4	17,3	1,3	$\Delta_A > \Delta_C$	
			МС-ИСП	16	1				
			РФС	18	1				

Продолжение табл. 10
Continuation of Tabl. 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ_A и Δ_C
		A	Δ_A		\hat{C}_i	$\pm \Delta \hat{C}_i$	C	$\pm \Delta C$	
Ge	млн ⁻¹	1,4	0,2	АЭС ДР	1,6	0,4	1,5	0,2	$\Delta_A = \Delta_C$
				МС-ИСП	1,4	0,2			
Hf		3,9	0,7	МС-ИСП	3,9	0,3	3,9	0,3	$\Delta_A > \Delta_C$
La		45	6	АЭС ДР	45	2	43,7	3,6	$\Delta_A > \Delta_C$
				АЭС-ИСП	46	5			
				МС-ИСП	40	2			
Li		37	4	АЭС ДР	31	3	34,5	3,4	$\Delta_A > \Delta_C$
				ПАЭС	37	1			
				АЭС-ИСП	38	5			
				МС-ИСП	32	5			
Lu	0,40	0,05	МС-ИСП	0,4	0,01	0,4	0,01	$\Delta_A > \Delta_C$	
Mo	2,9	0,5	АЭС ДР	2,6	0,2	3,3	0,8	$\Delta_A < \Delta_C$	
			АЭС-ИСП	4	2				
			МС-ИСП	3,3	0,3				
Nb	12	2	АЭС ДР	11	3	10,8	2,6	$\Delta_A < \Delta_C$	
			АЭС-ИСП	7	3				
			МС-ИСП	12	1				
			РФС	13	1				
Nd	39	5	АЭС ДР	37	9	36,0	1,1	$\Delta_A > \Delta_C$	
			АЭС-ИСП	36	4				
			МС-ИСП	37,9	1				
Ni	54	6	ААС	52	1	53	5	$\Delta_A > \Delta_C$	
			АЭС ДР	56	3				
			АЭС-ИСП	60	3				
			МС-ИСП	45	9				
			РФС	52	1				

Продолжение табл. 10

Continuation of Tabl. 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ_A и Δ_C
		A	Δ_A		\hat{C}_i	$\pm \Delta \hat{C}_i$	C	$\pm \Delta C$	
Pb	млн ⁻¹	21	3	ААС	21	1	21,8	2,5	$\Delta_A = \Delta_C$
				АЭС ДР	22	3			
				АЭС-ИСП	26	1			
				МС-ИСП	18	1			
				РФС	22	2			
Rb		93	5	ПАЭС	88	1	92	5	$\Delta_A = \Delta_C$
				АЭС-ИСП	99	6			
				МС-ИСП	89	9			
				РФС	93	3			
S _{общ}		1 650	130	АЭС-ИСП	1 640	250	1 460	353	$\Delta_A < \Delta_C$
				Г	1 280	120			
Sc		13	2	АЭС ДР	14	2	12,0	2,3	$\Delta_A = \Delta_C$
				АЭС-ИСП	12	2			
				МС-ИСП	10	2			
Sm		7	1	МС-ИСП	6,1	0,7	6,1	0,7	$\Delta_A > \Delta_C$
Sn	3,2	0,5	АЭС ДР	3,4	1,1	2,8	1,2	$\Delta_A < \Delta_C$	
			МС-ИСП	2,2	0,4				
Sr	266	30	ААС	251	6	262	15	$\Delta_A > \Delta_C$	
			АЭС ДР	253	4				
			АЭС-ИСП	291	15				
			МС-ИСП	254	7				
			РФС	259	4				
Ta	0,84	0,15	МС-ИСП	0,79	0,07	0,79	0,07	$\Delta_A > \Delta_C$	
Tb	0,9	0,1	МС-ИСП	0,87	0,04	0,87	0,04	$\Delta_A > \Delta_C$	
Th	12,7	1,3	ИНАА	12,7	0,34	12,8	0,07	$\Delta_A > \Delta_C$	
			МС-ИСП	12,8	0,7				
			РФС	12,8	0,7				

Окончание табл. 10

End of Table 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ_A и Δ_C
		A	Δ_A		\hat{C}_i	$\pm \Delta \hat{C}_i$	C	$\pm \Delta C$	
U	млн ⁻¹	12	1,1	ИНАА	12	1	12,0	0,8	$\Delta_A > \Delta_C$
				МС-ИСП	11	1			
				РФС	12	1			
				РФС	13	1			
V		110	10	ААС	94	5	100	7	$\Delta_A > \Delta_C$
				АЭС ДР	105	15			
				АЭС-ИСП	92	5			
				МС-ИСП	98	6			
				РФС	112	0,3			
Y		30	4	АЭС ДР	33	3	29	5	$\Delta_A < \Delta_C$
				МС-ИСП	24	1			
				РФС	31	3			
Yb		2,9	0,4	АЭС ДР	3,1	0,5	2,7	0,4	$\Delta_A = \Delta_C$
				АЭС-ИСП	2,7	0,5			
				МС-ИСП	2,4	0,3			
Zn		96	14	ААС	93	1	102	6	$\Delta_A > \Delta_C$
	АЭС ДР			104	6				
	АЭС-ИСП			112	10				
	МС-ИСП			97	11				
	РФС			102	1				
Zr	156	13	АЭС ДР	142	20	153	16	$\Delta_A < \Delta_C$	
			АЭС-ИСП	176	20				
			МС-ИСП	151	9				
			РФС	143	2				

В настоящее время количество приготовленного материала каждого СО донных осадков оз. Байкал составляет более 150 кг. Так как современные методы химического анализа в большинстве оперируют навесками менее

нескольких граммов, то эти СО еще долго можно использовать как материальные модели осадочного вещества в аналитическом контроле по целевому назначению. Применение любой модели на практике предполагает ее

совершенствование. Поэтому для дальнейшего использования СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 представляет интерес корректировка МХ макрокомпонентов, дополнение аттестованными значениями массовых долей всех РЗЭ, расширение списка элементов, включая биогенные (Br, I, Se, $C_{орг.}$, $SiO_{2биог.}$) и токсичные (Ag, Au, Bi, Cd, Cl, Hg, Ra, Sb, Tl и W). Однако даже при наличии достаточного числа согласованных результатов, полученных с использованием современных методов и усовершенствованных методик КХА, уточнить ранее аттестованные МХ или перевести элемент из класса рекомендуемых в аттестованные при сохранении утвержденного типа СО нереально. В перспективе можно было бы переаттестовать вещество СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, проведя новые испытания или повторный МЛЭ, что в принципе предусмотрено Приказом Минпромторга России № 2905 и ГОСТ ISO Guide 35–2015. К сожалению, использование регламентированных этими документами подходов к сбору аналитических данных приведет к потере уникальных аналитических результатов, полученных первоначально в условиях, когда не было аккредитованных лабораторий и аттестованных методик химического анализа, но были аналитики потрясающего профессионального уровня, что называется, от Бога. В настоящее время такие данные для статистической обработки не могут быть включены в поэлементные выборки при расчете аттестуемых МХ согласно ГОСТ ISO Guide 35–2015.

В международной практике при продлении срока годности референтного материала пытаются найти способы объединения ранее полученных и новых данных для сертифицированных СО уникальных вещественных составов, что позволяет уточнить (откорректировать) некоторые метрологические характеристики без процедуры переутверждения типа СО и изменения его названия. Например, Национальный исследовательский комитет Канады (NRC) [31] предложил и применил способ уточнения списка элементов и их МХ при продлении срока годности ССО морских донных отложений HISS-1, MESS-4 и PACS-3, широко используемых в лабораторной практике для контроля качества результатов и разработки методик анализа [31–33]. Это свидетельствует, что

поиск процедур и алгоритмов, позволяющих улучшить метрологические характеристики СО утвержденного типа единичного производства для совершенствования материальных моделей уникального вещества природного происхождения, подобных СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, сохраняет актуальность, особенно при выполнении долгосрочных эколого-геохимических проектов [2, 34, 35].

Выводы и рекомендации

Стабильность минеральных составов вещества СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 подтверждена новыми экспериментальными данными, полученными при использовании рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE.

Стабильность гранулометрических составов порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 продемонстрирована новыми экспериментальными данными о распределении частиц порошка по размерам с помощью лазерного дифракционного анализатора частиц HELOS/BR при выполнении измерений в воздушной среде.

Однородность порошковых материалов СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 экспериментально оценена для навесок разной массы по интенсивностям спектральных линий 33 химических элементов, полученным и измеренным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом и фотоэлектрической обработкой спектров. К другим анализам применен способ оценивания однородности по элементам-индикаторам.

Новые минимальные представительные пробы порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 экспериментально обоснованы для определения 33 химических элементов. Для других элементов и компонентов представительные пробы приписаны по элементам-индикаторам, которые характеризуют устойчивые минеральные ассоциации в этих образцах или соответствуют минимальным аналитическим навескам, примененным в контрольных методиках химического анализа.

Стабильность установленных метрологических характеристик 49 элементов в СО БИЛ-1 и 30 элементов в СО БИЛ-2 изучена в условиях естественного старения в соответствии с рекомендациями Р 50.2.031–2003:

– минимальный срок годности экземпляра ГСО 7126–94 состава донного ила

оз. Байкал (СО БИЛ-1) оценен в целом как 50 лет от даты выпуска, то есть до 1 июля 2044 года <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392643>;

– минимальный срок годности экземпляра ГСО 7176–95 состава донных отложений оз. Байкал (СО БИЛ-2) оценен в целом как 45 лет от даты выпуска, то есть до 28 февраля 2040 года <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392604>;

– эти же минимальные сроки годности приписаны аттестованным значениям массовых долей ХЭ, для которых индивидуальные измерения не выполняли, но которые входят в устойчивые природные минеральные и геохимические ассоциации с элементами-индикаторами.

Выполненное исследование показало:

– целесообразность увеличения числа аттестованных метрологических характеристик в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 в связи с изменением списка актуальных аналитических методов и методик, которые используют в аналитической практике испытательных лабораторий в России и за рубежом;

– актуальность и необходимость разработки алгоритмов коррекции процедур продления сроков годности многоэлементных СО утвержденных типов единичного изготовления для геоанализа с учетом стабильности их минеральных и гранулометрических составов для применения в сфере ГР ОЕИ.

Благодарности: Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» (ИГХ СО РАН, г. Иркутск) за аналитические исследования

вещества стандартных образцов донных осадков оз. Байкал; коллективу ООО «Симпатек» под руководством Д. С. Таусенева (г. Екатеринбург) за изучение гранулометрического состава порошков СО; рецензентам за ценные замечания и рекомендации при подготовке рукописи к публикации.

Acknowledgments: The authors are deeply grateful to the analysts of the Centre of Isotopic and Geochemical Research (IGC SB RAS, Irkutsk, Russia) for the analytical researches of the Lake Baikal sediment CRMs; to the staff and especially D. S. Tausenev (Sympathek LLC, Yekaterinburg, Russia) for the study of granulometric compositions of CRM powders; the rewrites for useful comments and recommendations when preparing the manuscript for publication.

Вклад авторов: Авторы внесли равноценный вклад в данную работу.

Contribution of the authors: The authors made an equal contribution to this work.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interest: The author's states that they has no potential conflict of interest in relation to the study in this paper.

Финансирование: Материал статьи подготовлен в рамках государственного задания ИГХ СО РАН проект № 0284-2021-0005.

Funding: The material of the article was prepared within the framework of the IGC State Assignment Project № 0284-2021-0005.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Standards for publication of isotope ratio and chemical data in chemical geology / S. L. Goldstein [et al.] // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 202, Iss. 1–2. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.003>
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72, № 2. С. 99–118. <https://doi.org/10.7868/S0044450217020141>
- Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – focus on food, water, soil, and sediment matrices / I. R. B. Olivares [et al.] // *TrAC: Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 100, № 3. P. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
- Chauvel C., Bureau S., Poggi C. Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2011. Vol. 35, № 1–3. P. 125–143. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00086.x>

5. Reference samples of Lake Baikal bottom sediments – An essential part of regional collection of reference samples / *L. L. Petrov* [et al.] // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1999. Vol. 74, Iss. 1–4. P. 275–288. <https://doi.org/10.1080/03067319908031432>
6. Потребность и потенциал импортозамещения стандартных образцов в Российской Федерации: анализ данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений / *А. Н. Панков* [и др.] // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2024. Т. 20, № 1. С. 47–58. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
7. Two reference samples for assessing analytical reliability in geochemical investigation / *L. L. Petrov* [et al.] // *Geostandards Newsletters*. 1991. Vol. XV, № 1. P. 135–137. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1991.tb00105.x>
8. *Голдырев Г. С.* Осадкообразование и четвертичная история котловины Байкала. Новосибирск : Наука, 1982. 181 с.
9. Геохимия позднекайнозойских отложений дна озера Байкал / *М. И. Кузмин* [и др.] // *Доклады Академии наук*. 1995. Т. 344, № 3. С. 381–384.
10. Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред / *И. Е. Васильева* [и др.] // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2015. № 1. С. 39–50.
11. New reference samples of magmatic rocks: quartz diorite SKD-1 and sviatonossite SSv-1 / *L. L. Petrov* [et al.] // *Geostandards Newsletter*. 1996. Vol. 20, № 1. P. 95–132. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00176.x>
12. *Петров Л. Л.* Обеспечение достоверности аналитической информации в геохимии на основе разработки и применения многоэлементных стандартных образцов состава : спец. 02.00.02 «Аналитическая химия» : автореф. дис. ... докт. хим. наук / Л. Л. Петров; Иркутский государственный университет. Иркутск, 1999. 43 с. Место защиты: Иркутский государственный университет. <https://viewer.rsl.ru/ru/rsl01000242427>
13. *Гуничева Т. Н., Васильева И. Е.* Изучение распределения элементов в материале стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 3. С. 318–324.
14. *Рубо М., де ля Рош Ю., Говиндараджу К.* Квантметрический силикатный анализ пород и его контроль при помощи эталонов пород // *Геохимия*. 1965. № 8. С. 1038–1055.
15. 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.
16. Надежность анализа горных пород: факты, проблемы, решения / *В. Г. Хитров* [и др.]. М. : Наука, 1985. 302 с.
17. Микроволновое разложение донных осадков оз. Байкал для ИСП-МС определения их элементного состава / *Н. А. Жученко* [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 2008. Т. 63, № 10. С. 1037–1044. <https://doi.org/10.1134/S1061934808100031>
18. *Goldberg E. L.* Tracer elements and uranium-series isotopes in the bottom sediments of Lake Baikal as geochemical climate proxies for high-resolution reconstructions of regional change // *Climate Change Research Progress* / L. N. Peretz ed. Chapter 1, p. 13–86. New York: Nova Sci. Publishers Inc., 2008. 346 p.
19. Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / *И. Н. Мысовская* [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75, № 10. С. 60–66.
20. *Sen Gupta J. G., Bertrand N. B.* Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part I. Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides // *Talanta*. 1995. Vol. 42, № 11. P. 1595–1607. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01612-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01612-0)
21. *Sen Gupta J. G., Bertrand N. B.* Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part II. Quantitation of Ba, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta and Tl // *Talanta*. 1995. Vol. 42, № 12. P. 1947–1957. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01673-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01673-2)
22. *Шабанова Е. В., Зак А. А., Васильева И. Е.* Пробоподготовка геологических образцов для одновременного определения пяти щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73, № 8. С. 671–679. <https://doi.org/10.1134/S004445021809013X>
23. *Зак А. А., Шабанова Е. В., Васильева И. Е.* Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии // *Аналитика и контроль*. 2021. Т. 25, № 1. С. 6–19. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.1.004>
24. *Бухбиндер Г. Л.* Возможности современной атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы VIII научной конференции, Томск, 13–18 октября 2008 г.* / Томский политехнический университет. Томск : изд-во ТПУ, 2008. С. 68–69.
25. *Кубракова И. В., Тютюнник О. В., Киселева М. С.* Микроволновая подготовка проб в решении геоэкологических задач // *Аналитика*. 2015. № 2. С. 100–109.
26. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / *Ю. А. Захаров* [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17, № 4. С. 414–422.

27. Модернизация атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА-915 для выполнения анализа горных пород и донных отложений в виде суспензий / Ю. А. Захаров [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80, № 2. С. 12–17.
28. Иванов А. Ю. Уран и торий в донных отложениях непроточных водоемов юга Томской области // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318, № 1. С. 159–165.
29. Application of synchrotron X-ray fluorescent analysis to studies of the records of paleoclimates of Eurasia stored in the sediments of Lake Baikal and Lake Teletskoye / E. L. Goldberg [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2001. Vol. 470, № 1–2. P. 388–395. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01084-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01084-1)
30. 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.
31. HISS-1: Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content / S. Berman [et al.] // National Research Council Canada. NRC Digital Repository [website]. URL: <https://doi.org/10.4224/crm.1997.hiss-1> [Accessed 13 January 2025]
32. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediments certified reference materials by BCR sequential extraction / P. Kumkrong [et al.] // Talanta. 2021. Vol. 221. P. 121543. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121543>
33. Tessier sequential extraction on 17 elements from three marine sediments certified reference materials (HISS-1, MESS-4 and PACS-3) / P. Kumkrong [et al.] // Analytical and bioanalytical chemistry. 2021. Vol. 413. P. 1047–1057. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03063-z>
34. Eggen O. A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: Deja vu all over again // Science of the Total Environment. 2019. Vol. 670. P. 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.185>
35. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76, № 2. С. 99–123. <https://doi.org/10.31857/S0044450221020146>

REFERENCES

1. Goldstein S. L., Deines P., Oelkers E. H., Rudnick R. L., Walter L. M. Standards for publication of isotope ratio and chemical data in chemical geology. *Chemical Geology*. 2003;202(1–2):1–4. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.003>
2. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(2):129–146. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>
3. Olivares I. R. B., Souza G. B., Nogueira A. R. A., Toledo G. T. K., Marcki D. C. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – focus on food, water, soil, and sediment matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018;100(3):53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
4. Chauvel C., Bureau S., Poggi C. Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2011;35(1–3):125–143. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00086.x>
5. Petrov L. L., Kornakov Yu. N., Persikova L. A., Anchutina E. A. Reference samples of Lake Baikal bottom sediments – An essential part of regional collection of reference samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1999;74(1–4):275–288. <https://doi.org/10.1080/03067319908031432>
6. Pankov A. N., Zyryanova I. N., Kremleva O. N., Volodina E. M., Fokina D. P., Suslova V. V. The need and potential for import substitution of reference materials in the Russian Federation: analysis of data from the federal information fund for ensuring the uniformity of measurements. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(1):47–58. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
7. Petrov L. L., Kornakov Yu. N., Persikova L. A., Vlasov A. V., Malykh V. V., Prokopjeva A. Z. Two reference samples for assessing analytical data reliability in geochemical investigations. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 1991;15(1):135–137. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1991.tb00105.x>
8. Goldyrev G. S. Sedimentation and quaternary history of the Baikal basin. Novosibirsk: Nauka, Publ.; 1982. 181 p. (In Russ.).
9. Kuzmin M. I., Pampura V. D., Gunicheva T. N., Tsykhanskiy V. D., Bobrov V. A., Petrov L. L. et al. Geochemistry of the late Cenozoic lake Baikal sediments. *Transactions (Doklady) of the Russian Academy of Sciences. Earth Science Sections*. 1996;345 A(9):465–469. (In Russ.).
10. Vasilyeva I. E., Tausensev D. S., Bus'ko A. E., Zemlyanko P. V., Shabanova E. V., Zabanov Yu. et al. Study of particle size distribution of environment certified reference material. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2015;(1):39–50. (In Russ.).

11. Petrov L. L., Kornakov Y. N., Persikova L. A., Malykh V. V., Prokop'eva A. Z. New reference samples of magmatic rocks: quartz diorite SKD-1 and sviatonossite SSV-1. *Geostandards newsletter*. 1996;20(1):95–132. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00176.x>
12. Petrov L. L. Ensuring the reliability of analytical information in geochemistry based on the development and application of multielement reference materials. PhD (Eng.).sci. diss., Irkutsk state university. Available at: <https://viewer.rsl.ru/ru/rsl01000242427>. [Accessed 13 January 2025]. (In Russ.).
13. Gunicheva T. N., Vasil'eva I. E. Studying distribution of some elements in certified reference material of composition of Baikal perch muscle tissues BOK-2 by X-ray fluorescence method. *Analytic and Control*. 2012;16(3):318–324. (In Russ.).
14. Roubault M., De la Roche H., Govindaraju K. L'analyse des roches silicatées par spectrométrie photoélectrique au quantomètre ARL et son contrôle par des roches étalons. *Science de la Terre. Geoximiya*. 1965;8:1038–1055. (In French).
15. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Zabanov Yu. A., Bus'ko A. E. The use of MAES in the study of reference standard materials of natural and man-made composition. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2015;81(1):22–29. (In Russ.).
16. Khitrov V. G., Belousov G. E., Bozhevolnova N. A., Galudzina A. I., Dobronichenko V. V., Zemtsova L. S., Kopylova L. F. et al. Reliability of rock analysis: facts, problems, solutions. Moscow: Nauka; 1985. 302 p. (In Russ.).
17. Zhuchenko N. A., Chebykin E. P., Stepanova O. G., Chebykin A. P., Gol'dberg E. L. Microwave digestion of bottom sediments from lake baikal for the inductively coupled plasma mass-spectrometric determination of their elemental composition. *Journal of Analytical Chemistry*. 2008;63(10):943–949. <https://doi.org/10.1134/S1061934808100031>
18. Goldberg E. L. Tracer elements and uranium-series isotopes in the bottom sediments of Lake Baikal as geochemical climate proxies for high-resolution reconstructions of regional change. In: L. N. Peretz. Chapter 1, p. 13–86. *Climate Change Research Progress*. New York: Nova Sci. Publishers Inc.; 2008. 346 p.
19. Mysovskaya I. N., Smirnova E. V., Lozhkin V. I., Pakhomova N. N. New data on determination of the rare and trace elements in geological standard samples using mass-spectrometry method with inductively coupled plasma. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2009;75(10):60–66. (In Russ.).
20. Sen Gupta J. G., Bertrand N. B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part I. Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides. *Talanta*. 1995;42(11):1595–1607. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01612-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01612-0)
21. Sen Gupta J. G., Bertrand N. B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part II. Quantitation of Ba, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta and Tl. *Talanta*. 1995;42(12):1947–1957. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01673-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01673-2).
22. Shabanova E. V., Zak A. A., Vasil'eva I. E. Preparation of geological samples to the simultaneous determination of five alkali elements by flame atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018;73(9):869–876. <https://doi.org/10.1134/S1061934818090137>
23. Zak A. A., Shabanova E. V., Vasil'eva I. E. Results accuracy of the simultaneous Na, K, Li, Rb and Cs determination in geochemical objects using the flame atomic emission spectrometry. *Analytics and Control*. 2021;25(1):6–19. (In Russ.).
24. Bukhbinder G. L. Capabilities of modern atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. In: *Analytics of Siberia and the Far East: Proceedings of the VIII scientific conference*, 13–18, October 2008, Tomsk, Russia. Tomsk: izd-vo Tomsk Polytechnic University, TPU; 2008. p. 68–69. (In Russ.).
25. Kubrakova I., Tyutyunnik O., Kiseleva M. Microwave sample preparation for the solution geoeological tasks. *Analitika*. 2015;(2):100–109. (In Russ.).
26. Zakharov Y. A., Okunev R. V., Irisov D. S., Haibullin R. R., Hasanova S. I Atomic absorption determination of gold and silver in rocks and ores using double-stage probe atomization in the graphite furnace. *Analytics and Control*. 2013;17(4):414–422. (In Russ.).
27. Zakharov Y. A., Okunev R. V., Haibullin R. R., Irisov D. S., Sadykov M. F. Modernization of MGA-915 atomic absorption spectrometers for analysis of rocks and sediments as suspensions. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2014;80(2):12–17. (In Russ.).
28. Ivanov A. Yu. Uranium and thorium in bottom sediments of stagnant water bodies in the south of Tomsk region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2011;318(1):159–165. (In Russ.).
29. Goldberg E. L., Grachev M. A., Phedorin M. A., Kalugin I. A., Khlystov O. M., Mezentsev S. N. et al. Application of synchrotron X-ray fluorescent analysis to studies of the records of paleoclimates of Eurasia stored in the sediments of Lake Baikal and Lake Teletskoye. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001;470(1–2):388–395. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01084-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01084-1)

30. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Anchutina E. A., Susloparova V. E. Study of the stability of the material of the certified reference materials of rock composition SG-3, SSL-1, SI-2 and SI-3. *Reference materials*. 2012;2:13–30. (In Russ.).
31. Berman S., Boyko V., Clancy V., Lam J., Maxwell P., McLaren J. W. et al. HISS-1: Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content. In: National Research Council Canada. NRC Digital Repository. Available at: <https://doi.org/10.4224/crm.1997.hiss-1>
32. Kumkrong P., Mercier P. H. J., Gedara I. P., Michai O., Tyo D. D., Cindy J. et al. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediments certified reference materials by BCR sequential extraction. *Talanta*. 2021;221:121543. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121543>
33. Kumkrong P., Mihai O., Mercier P. H. J., Pihilligawa I. G., Tyo D. D., Mester Z. Tessier sequential extraction on 17 elements from three marine sediments certified reference materials (HISS-1, MESS-4 and PACS-3). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2021;413:1047–1057. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03063-z>
34. Eggen O. A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: Deja vu all over again. *Science of The Total Environment*. 2019;670:138–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.185>
35. Vasil'eva, I. E., Shabanova, E. V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021;76(2):137–155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильева Ирина Евгеньевна – д-р техн. наук, главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Researcher ID: E-7873–2013

<https://orcid.org/0000-0001-6315-083X>

Шабанова Елена Владимировна – д-р физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, руководитель группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а

e-mail: shev@igc.irk.ru

Researcher ID: E-4333–2013

<https://orcid.org/0000-0002-6444-612X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina E. Vasil'eva – Dr. Sci. (Eng.), Chief Scientist, Group of Atomic Emission Analysis Methods and Reference Materials, A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)

1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russia

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Researcher ID: E-7873–2013

<https://orcid.org/0000-0001-6315-083X>

Elena V. Shabanova – Dr. Sci. (Phys.-Mat.), Senior Researcher, Head of the Group of Atomic Emission Analysis Methods and Reference Materials, A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)

1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russia

e-mail: shev@igc.irk.ru

Researcher ID: E-4333–2013

<https://orcid.org/0000-0002-6444-612X>