



Статья поступила в редакцию 07.08.2014

УДК 543.51: 53.089.68: 58.087

# ОЦЕНИВАНИЕ СОГЛАСОВАННОСТИ КИТАЙСКИХ И РОССИЙСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РАСТЕНИЙ ПО ДАННЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Суслопарова В.Е., Манохина С.Н.

Предложен способ изучения согласованности составов стандартных образцов (СО) растений с помощью обобщенной оценки, сформированной на основе разведочного анализа данных. В ней для каждого аналиста используются такие статистические оценки, как адекватность градуировок (критерий Фишера) и качество результатов анализа (относительная систематическая погрешность – ОСП). При этом величина ОСП не должна превышать  $\pm 10\%$  отн. (профессиональный критерий). Способ наглядно и компактно отражает адекватность или неадекватность исследуемых составов СО. По данным масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (МС-ИСП) с помощью предложенной обобщенной оценки подтверждена адекватность составов четырех китайских и трех российских СО.

**Ключевые слова:** стандартные образцы состава растений; обобщенная оценка согласованности составов СО; масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой.

---

## Авторы:

### ВАСИЛЬЕВА И.Е.

Главный научный сотрудник лаборатории спектральных методов анализа, руководитель группы атомно-эмиссионного анализа и стандартных образцов, д-р техн. наук  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
Россия, 664033, г. Иркутск, а/я 304, ул. Фаворского, 1а  
E-mail: vasira@igc.irk.ru

### ШАБАНОВА Е.В.

Старший научный сотрудник лаборатории спектральных методов анализа, канд. техн. наук  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

### СУСЛОПАРОВА В.Е.

Ведущий инженер лаборатории спектральных методов анализа  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

### МАНОХИНА С.Н.

Ведущий инженер лаборатории спектральных методов анализа  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

---

Увеличение объемов аналитических работ при междисциплинарном изучении фундаментальных связей между природными объектами, а также при проведении природоохранными ведомствами много-профильных экологических исследований, направленных на оценку состояния окружающей среды и здоровья человека, объясняет актуальность создания стандартных образцов состава биологических материалов растительного и животного происхождения. При

этом метрологическая аттестация элементного состава вещества СО предусматривает для установления массовых долей элементов использование различных методов и методик химического анализа при условии обеспечения прослеживаемости их результатов к единицам физических величин системы СИ или опорным значениям [1–4]. Используемый для оценки прослеживаемости ранее аттестованный СО должен быть адекватен разрабатываемому типу СО не только



по макросоставу, но и в области содержания каждого аттестуемого аналита (элемента/компоненты). В противном случае появляется риск сравнения результатов, установленных с погрешностями, несопоставимыми по величине.

Эта проблема наиболее актуальна при аттестации многоэлементных стандартных образцов разнообразного состава, для которых количество существующих в национальных перечнях СО нередко ограничено. К таким образцам относятся разработанные и аттестованные в ИГХ СО РАН стандартные образцы состава растительных материалов [5]: ГСО 8921–2007 – элодея канадская (ЭК-1), ГСО 8922–2007 – травосмесь луговая (Тр-1) и ГСО 8923–2007 – лист березы (ЛБ-1). Они создавались для изучения трансформаций природных комплексов и экосистем, попадающих в сферу антропогенного влияния.

В межлабораторной аттестации материала этих стандартных образцов растений участвовали более 20 лабораторий России, Беларуси, Бразилии, Великобритании, Германии, Казахстана, Канады, Сирии, Словении, Турции и Украины. Количество аттестованных и рекомендованных элементов указано в табл. 1. Согласно требованиям [2] было необходимо провести сличение разработанных и существующих СО, для которых метрологическая прослеживаемость ранее была бы установлена. Из-за отсутствия в Госреестре РФ образцов аналогичных типов растений сличение проводилось с сертифицированными стандартными образцами GSV-1÷4 состава листьев и ветвей кустарников, листьев тополя и чая [6]. Эти образцы были разработаны в Китае для обеспечения согласованности аналитических данных различных аналитических методов при выполнении Проекта регионального геохимического картирования территории КНР [7]. В настоящее время образцы GSV-1÷4 применяются в международной практике для оценивания правильности результатов анализа объектов растительного происхождения различными методами [8–11].

Таблица 1

Типы СО растительных материалов, разработанные в ИГХ СО РАН

Тип и наименование СО	№ СО		Количество аттестованных (рекомендованных) элементов	
	Госреестр РФ	Реестр КООМЕТ		
Элодея канадская	ЭК-1	8921–2007	0065–2008-RU	34 (30)
Травосмесь	Тр-1	8922–2007	0066–2008-RU	38 (25)
Лист березы	ЛБ-1	8923–2007	0067–2008-RU	41 (22)

### Методические подходы

Одним из точных многоэлементных методов химического анализа, широко применяемых в экологических исследованиях, является масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (МС-ИСП). Данные, полученные этим методом при анализе китайских и российских СО, были использованы для сличения их составов.

В условиях МС-ИСП-методики [12] для четырех образцов GSV и трех исследуемых СО растений было проведено кислотное разложение 0,050 г вещества в автоклавах АНКОН-АТ-2 с электротермическим нагревом, получены по два раствора каждого СО. При кислотном разложении происходит разрушение органических соединений (клетчатки, белков, ферментов и т.д.), которые являются основой пробы. Микроэлементы в растворе представлены простыми солями. В этом случае аналитический сигнал имеет минимальное искажение за счет присутствия различных форм нахождения элемента в исходной пробе. Для семи СО на масс-спектрометре ELEMENT-2 (Finnigan MAT, Германия) в режимах низкого, среднего и высокого разрешения были измерены интенсивности 18 элементов. Измерения были использованы для построения градиуровок по интенсивностям аналитических линий каждого элемента и установленным содержаниям (аттестованным или опорным) в образцах. Наборы образцов, включаемых в градиуровки, формировались в двух вариантах [13]:

1) испытание предсказанием (TP – testing prediction), когда по градиуровке, построенной по четырем китайским СО растений, определяли содержание аналита в образцах ЭК-1, Тр-1 и ЛБ-1;

2) перекрестная проверка (CV – cross-validation), когда градиуровочный график (ГГ) строили по четырем китайским СО растений и одному из новых образцов и содержание в новом образце рассчитывали по этому же ГГ.

Все градиуровки были построены с помощью линейного метода наименьших квадратов (МНК) [14, 15] по аналитическим параметрам (AP) – интенсивностям

спектральной линии аналита, рассчитанным в спектрах градиуровочных образцов с учетом фона, вкладов линий мешающих элементов и т.д. При этом учитывали, что МНК чувствителен к неоднородности исходных данных и может дать абсурдное решение при наличии «промахов»



в выборке данных [16]. Считали, что случайные погрешности присущи только координате  $AP$ , а определение значения концентрации  $C$  производилось без погрешности. При усреднении нескольких параллельных измерений случайные погрешности не устраняются полностью, а лишь уменьшаются в определенное число раз.

Поэтому полученная в результате статистической обработки модель линейной градуировки имеет свою полосу неопределенности, хотя и более узкую, чем полоса разброса экспериментальных данных. Неопределенность центральной точки модели определяется только погрешностью измерения интенсивности, которая является аддитивной, то есть дает постоянную по ширине полосу возможных положений линии регрессии. Изменение коэффициента, отвечающего за изменение наклона линии регрессии, создает мультиплекативную составляющую погрешности модели. В случае работы на пределе обнаружения и узком диапазоне определяемых содержаний мультиплекативная составляющая погрешности значительно увеличивается. Ширина полосы неопределенности линии регрессии имеет специфическую форму (рис. 1) и определяется суммарной погрешностью, которая не должна превышать 10–30 % отн. [16]. За пределами точки пересечения мультиплекативной и аддитивной полос погрешность результатов будет очень быстро увеличиваться. Если составы образцов, участвующих в градуировке, согласованы в отношении содержания определяемого элемента, то выполняется условие  $F_{\text{расчетное}} \leq F_{\text{табличное}}$  для дисперсии адекватности градуировки для обоих вариантов составления выборок градуировочных образцов [14, 15].

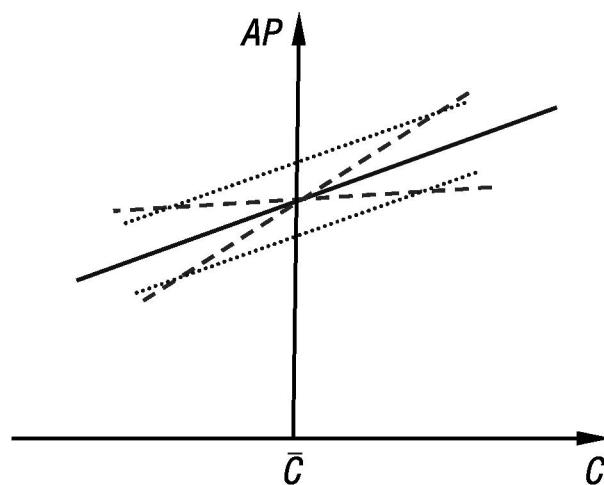


Рис. 1. Ширина полосы неопределенности: линия регрессии (—); аддитивная (----) и мультиплекативная (---) составляющие

В то же время многочисленные экспериментальные данные в области анализа надежности измерений показывают, что для всех аналитических методов случайная погрешность результатов  $\sigma$  с увеличением определяемого содержания  $C$  растет, начиная с некоторого минимального значения  $\sigma_0$  (рис. 2), а ее относительная величина  $\sigma$  имеет характерный вид кривой [15, 17, 18]. Интервал определяемых содержаний элемента, начиная с предела обнаружения, можно разбить на три области. В первой из них функция  $\sigma(C)$  имеет высокие значения и явную тенденцию к убыванию. Это связано с наличием больших ошибок измерений для малых величин соотношений сигнал/шум. Область II характеризуется приблизительно постоянным и минимальным уровнем погрешности определения  $C$ . Последняя область — это область необратимых физико-химических процессов в источнике излучения и регистрирующем устройстве. Эта область «отказов» не может быть использована для определения содержания. Согласно [16] результаты, полученные в областях I и III, являются полукачественными; а в области II — качественными, если  $\sigma_0 \leq 0,3$ . Суммарная случайная погрешность определения содержания описывается распределением Вейбулла. Среднее этого распределения совпадает со средним диапазона определяемых содержаний, в котором построена линия регрессии. Причем абсцисса точки пересечения мультиплекативной и аддитивной погрешностей является абсциссой точки, где  $\sigma = 0,20 \div 0,10$  [16]. Нежелательно, чтобы содержания анализа исследуемого образца попадали в области I или III и приводили к уширению полосы неопределенности за счет увеличения погрешности измерения  $AP$ .

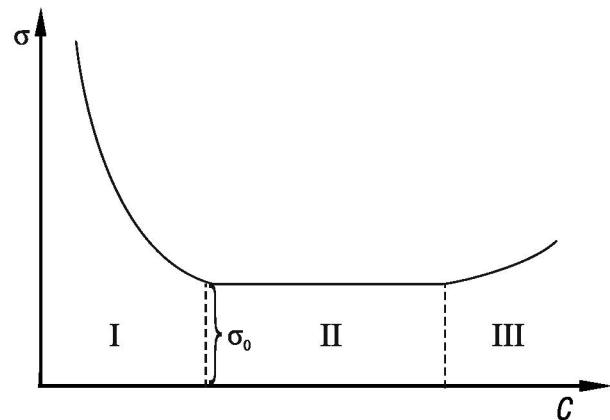


Рис. 2. Зависимость величины случайной погрешности результата анализа ( $\sigma$ ) от определяемого содержания  $C$



Закономерность изменения величины суммарной погрешности является общей для любого аналитического метода, но выполнение этих условий при оценивании эквивалентности составов одновременно для всех элементов группы СО в нормативной документации не регламентировано. По этим причинам для оценивания согласованности китайских и новых российских образцов состава растений ЭК-1, Тр-1 и ЛБ-1 использовали две оценки: статистическую и профессиональную.

**Статистическая** согласованность между установленными и аттестованным содержанием микроэлемента в образцах оценивали по критерию Фишера ( $F_{\text{расчетное}} \leq F_{\text{табличное}}$ ) для линейных градуировок каждого из определяемых элементов в двух вариантах (*TP* или *CV*). **Профессиональная** оценка подтверждала соответствие составов градуировочных и исследуемого образца в том случае, когда величина относительной систематической погрешности (ОСП) результата определения элемента в новом СО в любом из вариантов формирования градуировочной выборки (*TP* или *CV*) была менее  $\pm 10\%$  отн., то есть выполнялось требование технического задания на разработку российских СО растений. Одновременное выполнение статистических и профессиональных критериев по результатам определения элемента свидетельствовало об удовлетворительном качестве анализа и согласованности содержаний элемента в сертифицированных и новом СО.

Так как СО растений разрабатывались как многоэлементные и универсальные применительно к различным аналитическим методам, требовалось найти обобщенную оценку адекватности их составов одновременно

для нескольких элементов в каждом образце. Чтобы объединить результаты обработки данных эксперимента по сличию для всех различных элементов в каждом новом СО, статистические и профессиональные оценки были преобразованы и представлены как единая многомерная оценка за счет применения способа «стебель с листьями», рекомендованного при выполнении многомерного разведочного анализа [19, с. 17–43]. Главная идея этого способа заключается в компактном и наглядном объединении разнотипной информации, представленной в разных шкалах, для разделения на группы и возможности выявления между ними «сопоставимых» или «несопоставимых», то есть резко отличающихся наблюдений.

Для аналитического метода МС-ИСП и двух вариантов оценивания набор исследованных элементов был представлен как «стебель», а «листья» соответствовали величинам статистической и профессиональной оценок, каждая из которых удовлетворяет требованиям адекватности градуировки для рассматриваемого элемента в новом СО и удовлетворительному качеству результата анализа. Такое представление позволило в сжатом виде отобразить одновременно качественные (набор и диапазон содержаний определяемых элементов) и количественные ( $F_{\text{расчет}} \leq F_{\text{таблица}}$ ; ОСП  $\leq \pm 10\%$  отн.) характеристики градуировок, построенных по сертифицированным СО без добавления и с добавлением каждого нового из разработанных образцов, и результатами анализа, полученных для двух способов формирования набора градуировочных образцов.

Расчет статистических и профессиональных оценок для вариантов (*TP* и *CV*) проведен по алгоритмам, представленным в табл. 2, при выполнении условий,

Таблица 2

Алгоритмы расчетов статистических и профессиональных оценок для каждого определяемого элемента при различных вариантах формирования выборки градуировочных образцов

Шаг	Вариант 1 - <i>TP</i>	Вариант 2 - <i>CV</i>
1	Построение линейной градуировки по измеренной интенсивности сигналов аналита в четырех СО GSV	Построение линейной градуировки по измеренной интенсивности сигналов аналита в четырех СО GSV и одном из новых образцов ИГХ СО РАН
2	Расчет экспериментального и табличного значений <i>F</i> -критерия (для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 3$ )	Расчет экспериментального и табличного значений <i>F</i> -критерия (для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 4$ )
3	Оценка адекватности градуировки по <i>F</i> -критерию ( $\alpha = 0,05$ ; $f = 3$ )	Оценка адекватности градуировки по <i>F</i> -критерию ( $\alpha = 0,05$ ; $f = 4$ )
4	Вычисление содержания аналита по измеренной интенсивности в спектре нового СО	Вычисление содержания аналита по измеренной интенсивности в спектре нового СО, включенного в градуировку
5	Расчет систематической погрешности найденного содержания аналита относительно аттестованного (отн. %)	



что для каждого элемента нижняя и верхняя границы первоначального диапазона градуировки определяются величинами  $C_{\min}$  и  $C_{\max}$  из набора четырех китайских СО. Если полученное в ходе межлабораторной аттестации содержание определяемого элемента оценено правильно и попадет в этот диапазон, то суммарная погрешность градуировки должна уменьшиться. В случае, если аттестованное содержание этого элемента в новом СО меньше или больше границ первоначального диапазона, добавление нового СО будет приводить к расширению диапазона определяемого содержания, что, безусловно, является преимуществом новой градуировки. Однако в этом случае ОСП результата, рассчитанного по расширенной градуировке, может оказаться существенно больше допустимой величины  $\pm 10\%$  отн.

### Результаты и обсуждение

Для каждого СО по измеренным интенсивностям в спектрах четырех стандартных образцов GSV-1, GSV-2, GSV-3 и GSV-4 были построены линейные градуировочные графики (ГГ) для 18 элементов без участия и с участием каждого разработанного образца: ЭК-1, Тр-1 и ЛБ-1. Для этих новых СО при включении в градуировку и вычислении ОСП использовали значения содержаний элементов, полученные при межлабораторной аттестации. Для каждого нового СО были рассчитаны статистические и профессиональные оценки по результатам определения каждого элемента в соответствии с приведенными алгоритмами.

Результаты расчетов двух вариантов тестирования (*TP* и *CV*) для оценивания согласованности четырех китайских образцов растений и нового образца ЭК-1 с использованием данных метода МС-ИСП представлены в табл. 3 и на рис. 3. Приведенные агрегированные оценки включают диапазоны содержаний линейных градуировок, построенных по измеренным аналитическим сигналам 18 элементов, и оценки адекватно-

(а) TP (4 CO GSV) и ЭК-1			(б) CV (4 CO GSV+ ЭК-1)		
Листья – F-критерий для ГГ 4 CO GSV	Стебель – Элемент	Листья – ОСП для ЭК-1	Листья – F-критерий для ГГ 5 CO GSV+ЭК-1	Стебель – Элемент	Листья – ОСП для ЭК-1
	Al			*Al	
♦	Ba	♣		Ba*	♣
♦	Ca	♣	♦	Ca*	♣
♦	Cr		♦	Cr*	
♦	Cu	♣	♦	Cu	♣
♦	Fe	♣	♦	Fe*	♣
♦	K	♣		K*	♣
♦	Li	♣	♦	Li	♣
♦	Mg	♣	♦	Mg	♣
♦	Mn	♣		Mn	♣
♦	Na	♣		Na	♣
♦	Ni		♦	Ni	
	P			P	♣
	Pb			*Pb	
♦	Rb	♣	♦	*Rb	♣
♦	S	♣	♦	S	♣
♦	Sr	♣	♦	Sr	♣
♦	Zn	♣	♦	Zn	♣
11	9	13	11	9	14 (+3)

Рис. 3. Обобщенные оценки согласованности состава ЭК-1 по данным метода МС-ИСП для двух вариантов градуирования и определения содержания анализаторов: (а) – испытание предсказанием – вариант *TP* (4 CO GSV); (б) – перекрестная проверка – вариант *CV* (4 CO GSV + новый СО ЭК-1);

♦ – выполняется условие  $F_{\text{расчет}} \leq F_{\text{таблица}}$ ; ♣ – выполняется условие ОСП  $\leq \pm 10\%$  отн.; □ – величина ОСП уменьшилась при добавлении в градуировку образца нового СО.

сти их градуировок по критерию Фишера. Курсивом указаны рекомендованные содержания элементов. Значения критериев, удовлетворяющих условиям адекватности составов СО ( $F_{\text{расчет}} \leq F_{\text{таблица}}$  и величины ОСП  $\leq \pm 10\%$  отн.), отмечены жирным шрифтом. В образце ЭК-1 метод МС-ИСП из 18 исследованных элементов (вариант *TP* – 4 CO GSV) для 11 элементов показал нечувствительность к вариациям состава четырех образцов GSV по *F*-критерию, и для 13 элементов величины ОСП оказались  $\leq \pm 10\%$  отн. Совпадение оценок, удовлетворяющих одновременно двум условиям (статистической и профессиональной оценкам), наблюдалось для 9 элементов (Mg, Ca, Fe, S, Rb, Zn, Sr, Cu и Li). При добавлении в градуировку нового образца ЭК-1 для варианта *CV* (4 CO GSV+ЭК-1) необходимо отметить, что диапазоны градуируемых содержаний



Таблица 3

Результаты эксперимента по сличению составов СО растений (сертифицированных GSV и ЭК-1) по данным метода МС-ИСП

Исследуемый СО	Элемент	$A \pm \Delta_A$ , мас. %	Характеристики ГГ				ОСП, % отн.	
			СО, участвующие в градировке	Диапазон содержаний, мас. %		Критерий Фишера		
				$C_{\min}$	$C_{\max}$	расчет	таблица	
Элодея канадская ЭК-1	Al	$0,099 \pm 0,012$	4GSV	0,104	0,300	5,92	3,56	38
			4GSV + ЭК-1	<b>0,099</b>		28,29	3,03	22
	Ba	$0,0078 \pm 0,0007$	4GSV	0,0018	0,0058	5,15	3,59	-12
			4GSV + ЭК-1		<b>0,0078</b>	19,02	3,06	-4,9
	Ca	$2,80 \pm 0,17$	4GSV	0,43	2,22	<b>2,38</b>	<b>3,49</b>	2,1
			4GSV + ЭК-1		<b>2,80</b>	<b>2,27</b>	<b>2,99</b>	1,4
	Cr	$0,00051 \pm 0,00005$	4GSV	0,000055	0,00026	<b>3,39</b>	<b>6,94</b>	-29
			4GSV + ЭК-1		<b>0,00051</b>	<b>4,59</b>	<b>5,41</b>	-15
	Cu	$0,00112 \pm 0,00004$	4GSV	0,00052	0,00173	<b>1,06</b>	<b>3,49</b>	-1,8
			4GSV + ЭК-1			<b>0,86</b>	<b>2,99</b>	-1,8
	Mg	$0,32 \pm 0,02$	4GSV	0,17	0,65	<b>3,21</b>	<b>3,49</b>	0,9
			4GSV + ЭК-1			<b>2,53</b>	<b>2,99</b>	0,6
	Fe	$0,26 \pm 0,01$	4GSV	0,0264	0,1070	<b>2,96</b>	<b>3,49</b>	-0,4
			4GSV + ЭК-1		<b>0,26</b>	<b>2,39</b>	<b>2,99</b>	-0,4
	K	$3,22 \pm 0,016$	4GSV	0,85	1,66	8,66	3,49	8,9
			4GSV + ЭК-1		<b>3,22</b>	8,78	2,99	1,9
	Li	$0,000144 \pm 0,000018$	4GSV	0,000036	0,00026	<b>0,45</b>	<b>3,49</b>	-0,7
			4GSV + ЭК-1			<b>0,35</b>	<b>3,03</b>	-0,7
	Mn	$0,052 \pm 0,003$	4GSV	0,0045	0,1240	5,97	3,49	-7,2
			4GSV + ЭК-1			9,80	2,99	-4,8
	Na	$0,68 \pm 0,05$	4GSV	0,0044	1,96	4,51	3,49	-9,0
			4GSV + ЭК-1			3,85	2,99	-7,2
	Ni	$0,00037 \pm 0,00004$	4GSV	0,00017	0,00046	<b>0,49</b>	<b>3,49</b>	45
			4GSV + ЭК-1			<b>1,16</b>	<b>3,03</b>	26
	P	$0,24 \pm 0,03$	4GSV	0,083	0,284	4,62	3,49	14
			4GSV + ЭК-1			40,49	2,99	10
	Pb	$0,00011 \pm 0,00001$	4GSV	0,00044	0,0047	9,73	3,49	18
			4GSV + ЭК-1	<b>0,00011</b>		4,30	3,03	18
	Rb	$0,00035 \pm 0,00003$	4GSV	0,00042	0,0074	<b>2,98</b>	<b>3,52</b>	1,7
			4GSV + ЭК-1	<b>0,00035</b>		<b>2,58</b>	<b>3,01</b>	1,1
	S	$0,34 \pm 0,05$	4GSV	0,245	0,73	<b>0,75</b>	<b>3,49</b>	1,8
			4GSV + ЭК-1			<b>0,62</b>	<b>2,99</b>	1,5
	Sr	$0,0174 \pm 0,0009$	4GSV	0,00152	0,0345	<b>1,81</b>	<b>3,56</b>	-4,6
			4GSV + ЭК-1			<b>2,52</b>	<b>3,10</b>	-3,4
	Zn	$0,00206 \pm 0,00014$	4GSV	0,00206	0,0055	<b>0,90</b>	<b>3,49</b>	-7,8
			4GSV + ЭК-1			<b>1,13</b>	<b>2,99</b>	-4,9



а) ТР (4 СО GSV) + Тр-1			б) СВ (4 СО GSV+ Тр-1)		
Листья – F-критерий для ГГ 4 СО GSV	Стебель – Элемент	Листья – ОСП для Тр-1	Листья – F-критерий для ГГ 5 СО GSV+Тр-1	Стебель – Элемент	Листья – ОСП для Тр-1
	Al			*Al	
♦	Ba	♣		*Ba	♣
♦	Ca	♣	♦	Ca	♣
♦	Cr		♦	Cr*	
♦	Cu	♣	♦	Cu	♣
♦	Fe	♣	♦	Fe	♣
♦	K	♣		K	♣
♦	Li		♦	Li	♣
♦	Mg	♣	♦	Mg	♣
♦	Mn	♣		Mn	♣
♦	Na			Na	
	Ni		♦	Ni*	
	P	♣		P	♣
	Pb			*Pb	
♦	Rb	♣	♦	Rb	♣
♦	S	♣	♦	*S	♣
♦	Sr	♣	♦	Sr	♣
♦	Zn	♣	♦	Zn	♣
11	7	12	11	9	13 (+ 3)

Рис. 4. Обобщенные оценки согласованности состава Тр-1 по данным метода ИСП-МС для двух вариантов градуирования и определения содержания анализаторов:

- а) испытание предсказанием – вариант ТР (4 СО GSV); б) перекрестная проверка – вариант СВ (4 СО GSV+ Тр-1).
- ♦ – выполняется условие  $F_{\text{расчет}} \leq F_{\text{таблица}}$ ; ♣ – выполняется условие ОСП  $\leq \pm 10\%$  отн.;
  - – величина ОСП уменьшилась при добавлении в градуировку образца нового СО

10 элементов расширились. Изменения диапазонов для K, Ca, Al, Ba, Rb, S, Zn, Pb, Ni и Cr указаны на стебле звездочкой (\*) слева или справа в зависимости от того, содержание элемента в новом СО меньше или больше, чем в образце GSV с минимальным или максимальным содержанием. Тем не менее градуировки для тех же самых 11 элементов по F-критерию указывают на адекватность составов образцов GSV при добавлении в градуировку образца ЭК-1, для 14 элементов ОСП  $\leq \pm 10\%$  отн., а для трех элементов (Al, Cr, Ni) отмечено уменьшение величины ОСП до двух раз. Таким образом, градуировочные образцы GSV-1 ÷ GSV-4 и аттестованный образец ЭК-1 по данным МС-ИСП можно оценить как согласованные для 17 элементов (хотя погрешность определения содержания Pb составляет 11 % и может быть оценена тоже как незначительная), что дополнительно подтверждает правильность установленных значений массовых долей рассмотренных элементов при межлабораторной аттестации.

На рис. 4, 5 показаны результаты сличения составов четырех китайских сертифицированных образцов GSV и российских образцов травосмеси (Тр-1) и листа березы (ЛБ-1) в двух вариантах многомерного оценивания. Включение в градуировку каждого из новых образцов демонстрирует удовлетворительную согласованность их составов и увеличение количества определяемых элементов методом МС-ИСП с погрешностью менее  $\pm 30\%$  отн.

## Выводы

На основе многомерного анализа данных предложен способ оценивания адекватности составов сертифицированных и новых стандартных образцов при объединении вычисленных статистических оценок адекватности градуировок и профессиональных оценок качества результата МС-ИСП анализа. Предложенный способ испытан на данных масс-спектрометрии

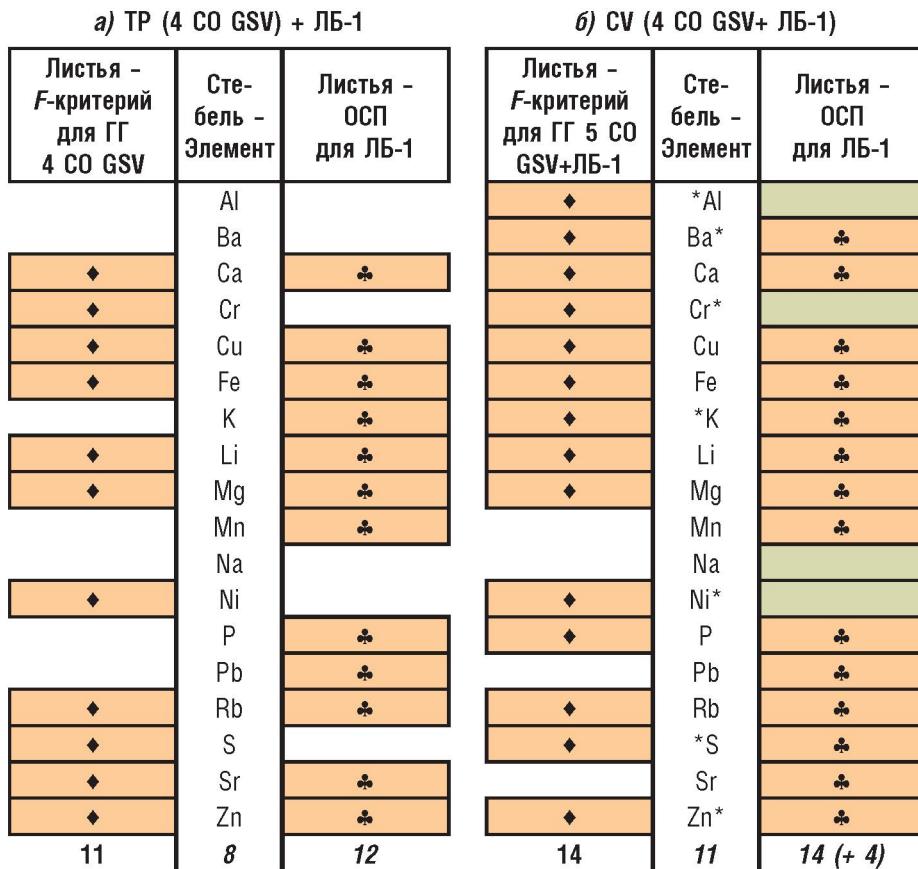


Рис. 5. Обобщенные оценки согласованности состава ЛБ-1 по данным метода МС-ИСП для двух вариантов градуирования и определения содержания анализаторов:

*a) испытание предсказанием TP (4 CO GSV); б) перекрестная проверка CV (4 CO GSV+ ЛБ-1).*

♦ – выполняется условие  $F_{\text{расчет}} \leq F_{\text{таблица}}$ ; ♣ – выполняется условие ОСП  $\leq \pm 10\%$  отн.;

■ – величина ОСП уменьшилась при добавлении в градуировку образца нового СО

с индуктивно связанный плазмой при исследовании согласованности составов образцов растений: четырех сертифицированных СО производства Китая и трех новых российских СО, разработанных в ИГХ СО РАН. Следует признать, что новые российские СО растений адекватны по составу сертифицированным китайским образцам и их использование для градуирования методик анализа правомерно, при этом расширя-

ется диапазон определения содержаний ряда элементов.

### Благодарности

Выражаем благодарность сотрудникам ИГХ СО РАН Н.Н. Пахомовой и Е.В. Смирновой за предоставленные данные МС-ИСП анализа китайских и российских стандартных образцов состава растений.

## ЛИТЕРАТУРА

- ISO Guide 34:2009 General requirements for the competence material producers.
- ГОСТ 8.532–2002. ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003.
- Стандартные образцы в системе качества измерений в аналитической химии / И.Е. Добровинский [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 4. С. 73–76.
- МИ 3174–2009. Установление прослеживаемости государственных стандартных образцов. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2009. 39 с.
- Каталог стандартных образцов [электронный ресурс] // ФГБУН ИГХ СО РАН [сайт]. URL: [www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html](http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html) (дата обращения: 31.07.2014).



6. Yan M., Cheng Zh. "Study and application of geochemical reference materials in Institute of geophysical and geochemical exploration (IGGE), China". *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2007. V. 3. № 4. P. 301–309.
7. Wang X., Zhang Q., Zhou G. "National-scale geochemical mapping project in China". *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2007. V. 3. № 4. P. 311–320.
8. Yan Q. "Elemental analysis of Chinese edible nuts by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Agro Food Industries*. 2013. V. 24. № 5. P. 49–51.
9. "Determination of trace elements in 32 kinds of drinking dried flowers by ICP-AES" [электронный ресурс] / Zhang Li [et al.]. *Henan Institute of science and technology library* [сайт]. URL: www.59.69.174.6:8086/Self-digital/qarticle/data/16020.pdf (дата обращения: 28.04.2014).
10. Narin I., Tuzen M., Soylak M. "Comparison of sample preparation procedures for the determination of trace metals in house dust, tobacco and tea samples by atomic absorption spectrometry". *Annali di chimica*. 2004. V. 94. P. 867–873.
11. Yang F., Lin H., Ding R. "Determination of microelements in Codonopsis Radix by inductively coupled plasma-mass spectrometry". *J. Medicinal Plant Research*. 2013. V. 47. № 7. P. 3432–3437.
12. НСАМ № 512-МС. Определение элементного состава образцов растительного происхождения атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа. М.: ФНМЦ ЛИСМС «ВИМС», 2011. 50 с.
13. Faber K., Kovalski B.R. "Propagation of measurement errors for the validation of predictions obtained by principal component regression and partial least squares". *J. Chemometrics*. 1997. V. 11. № 3. P. 181–238.
14. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1986. 215 с.
15. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Исследование зависимостей. М.: Финансы и статистика, 1985. 487 с.
16. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификации методик лабораторного анализа по точности результатов. МПР и Э. М.: ВИМС, 2004. 24 с.
17. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
18. Юфа Б.Я. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях. Л.: ВСЕГЕИ, 1979. 54 с.
19. Тьюки Дж. Анализ результатов наблюдений. Разведочный анализ. М.: Мир, 1981. 693 с.

## ASSESSING EXTENT-OF-EQUIVALENCE OF CHINESE AND RUSSIAN CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF PLANTS USING DATA OF MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

I.E. Vasilyeva, E.V. Shabanova, V.E. Susloparova, S.N. Manokhina

*A method for studying the adequacy of CRM's compositions of plants using aggregative assessment based on exploratory data analysis was proposed. It combines for each analyte such statistical estimates as adequacy of calibrations (Fischer's criterion) and quality of results of the analysis (relative bias – RB). The value of RB should not exceed  $\pm 10\%$  (professional criteria). This method clearly and compactly reflects the adequacy (or inadequacy) of the investigated CRM's compositions. The extent-of-equivalence of the compositions of the Chinese and Russian CRMs on data of mass spectrometry with inductively coupled plasma (MS-ICP) were confirmed by the aggregative assessments.*

**Key words:** certified reference materials of plants; aggregative assessment of extent-of-equivalence compositions CRMs; mass spectrometry with inductively coupled plasma.

### Authors:

#### I.E. Vasilyeva

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS  
ulitsa Favorskogo, 1a  
Russia, 664033, Irkutsk  
E-mail: vasira@igc.irk.ru

#### V.E. Susloparova

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS  
**S.N. Manokhina**  
A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS

#### E.V. Shabanova

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS