



Статья поступала в редакцию 03.07.2014

Статья доработана 26.08.2014

УДК 53.089.68:543.51:577.3

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Смирнова Е.В., Зарубина О.В.

*Для десяти стандартных образцов растений и тканей рыб различного состава, созданных в национальных институтах Китая, России, Канады, Польши и Австрии, представлены установленные методом ИСП-МС содержания 56 макро- и микроэлементов. Применение прибора высокого разрешения ELEMENT 2 позволило исключить интерференции за счет использования режимов среднего и высокого разрешений, чувствительность сигналов которых достаточна для определения малых содержаний большинства аналитов в пробах. Полнота вскрытия образцов обеспечивалась применением автоклавного разложения проб с помощью аналитической установки (НПВФ АНКОН-АТ). Полученные данные методом ИСП-МС, дополняющие элементную характеристику исследуемых СО, могут быть полезны в аналитической практике как опорные при проверке правильности результатов анализа биологических материалов.*

**Ключевые слова:** стандартные образцы растений и тканей рыб, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, многоэлементный анализ, макро- и микроэлементы.

## Авторы:

### СМИРНОВА Е.В.

Ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии изотопов Института геохимии СО РАН, канд. физ.-мат. наук  
Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а  
E-mail: smirn@igc.irk.ru

### ЗАРУБИНА О.В.

Старший научный сотрудник лаборатории геохимии изотопов Института геохимии СО РАН, канд. геол.-минерал. наук  
Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а  
E-mail: zarub@igc.irk.ru

## Введение

Стандартных образцов (СО) биологических материалов в международной коллекции значительно меньше по сравнению с геостандартами (горные породы, почвы, илы, донные отложения, руды и др.), которым уделяется достаточно много внимания, к примеру, в журналах «Geostandards and geoanalytical research», в то же время данных по оценке содержания микроэлементов в СО растений и животных тканей явно недостаточно. Учитывая важность и необходимость биостандартов как средства контроля правильности получаемых результатов анализа биосред при экологических исследова-

ниях окружающей среды, накопление для них новых аналитических данных представляет научный и практический интерес. Цель настоящей работы состояла в получении достоверной информации об элементном составе ряда СО биологических материалов с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Это современный, эффективный, высокочувствительный метод анализа, способный одновременно определять почти все химические элементы с низкими пределами обнаружения (ПО) и широким диапазоном концентраций (до 8–9 порядков) в рамках одного измерения. Разработанный в 1980-х



Таблица 1

Краткая характеристика исследуемых стандартных образцов биологических веществ

| Образец                   | Разработчики, страна                                              | Характеристика СО                  | Количество элементов |         |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------|---------|
|                           |                                                                   |                                    | аттест.              | ориент. |
| GSV-4 (GBW07605) [3]      | National Research Center for Certified Reference Materials, China | Tea powder                         | 37                   | 14      |
| INCT-OBTL-5 [5]           | Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT), Poland      | Oriental Basma tobacco leaves      | 34                   | 17      |
| INCT-PVTL-6 [5]           | Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT), Poland      | Polish Virginia tobacco leaves     | 36                   | 13      |
| Тр-1 (8922–2007) [4]      | Институт геохимии СО РАН, Россия                                  | Травосмесь луговая                 | 38                   | 25      |
| ЭК-1 (8921–2007) [4]      | Институт геохимии СО РАН, Россия                                  | Элодея канадская (водное растение) | 34                   | 30      |
| IAEA-452 [3]              | International Atomic Energy Agency (IAEA), Austria                | Fish scallop                       | 19                   |         |
| DORM-2 [3]                | National Research Council of Canada (NRCC)                        | Fish muscle powder                 | 16                   | 8       |
| DOLT-4 [3]                | National Research Council of Canada (NRCC)                        | Dogfish liver                      | 11                   | 11      |
| TORT-2 [3]                | National Research Council of Canada (NRCC)                        | Lobster hepatopancreas powder      | 16                   | 17      |
| Б0к-2 (ГСО 9055–2008) [4] | Институт геохимии СО РАН, Россия                                  | Мышечная ткань байкальского окуня  | 17                   | 9       |

Таблица 2

Содержание главных и сопутствующих структурообразующих элементов (вес. %) для СО растительного происхождения и тканей рыб [3–5]

| Образец<br>Элемент | GSV4        | PVTL6     | OBTL5     | Тр1       | ЭК1      |
|--------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Фосфор (P)         | 0,2840      | 0,242     | 0,17      | 0,22      | 0,24     |
| Сера (S)           | 0,245       | 0,378     | 0,455     | 0,18      | 0,34     |
| Кальций (Ca)       | 0,43        | 2,297     | 3,996     | 0,67      | 2,8      |
| Магний (Mg)        | 0,17        | 0,241     | 0,853     | 0,24      | 0,32     |
| Калий (K)          | 1,66        | 2,64      | 2,271     | 1,38      | 3,22     |
| Натрий (Na)        | 0,0044      | 0,00624   | 0,0435    | 0,075     | 0,68     |
| Марганец (Mn)      | 0,1240      | 0,0136    | 0,018     | 0,00509   | 0,052    |
| Хлор (Cl)          |             | 0,457     | 0,772     | 0,36      | 0,52     |
| Кремний (Si)       | 0,21        |           |           | 0,55      |          |
| Железо (Fe)        | 0,0264      | 0,0258    | 0,149     | 0,097     | 0,26     |
| Образец<br>Элемент | IAEA45<br>2 | DOLT<br>4 | DORM<br>2 | TORT<br>2 | Б0к<br>2 |
| Фосфор (P)         |             | 1,29215*  | 0,79205*  | 1,0332*   | 0,95     |
| Сера (S)           |             |           | 0,7957*   | 1,043*    | 1,1      |
| Кальций (Ca)       | 1,13        | 0,0680*   | 0,03955*  | 0,3331*   | 0,17     |
| Магний (Mg)        | 0,64        | 0,15*     | 0,1024*   | 0,1184*   | 0,103    |
| Калий (K)          | 1,314       | 0,9800*   | 1,3641*   | 0,8065*   | 1,55     |
| Натрий (Na)        | 4,40        | 0,6800*   |           |           | 0,28     |
| Марганец (Mn)      | 0,0273      | 0,00186*  | 3,66      | 0,00136   | 0,0002   |
| Хлор (Cl)          |             |           |           |           | 0,28     |
| Кремний (Si)       |             |           |           |           |          |
| Железо (Fe)        | 0,102       | 0,1833    | 0,0142    | 0,0105    | 0,0054   |

Примечание. Курсивом отмечены ориентировочные значения.

\* Данные сайта GeoREM [3].



годах специально для анализа геологических проб [1, 2], он быстро получил интенсивное развитие благодаря своим уникальным аналитическим возможностям. В настоящее время метод ИСП-МС широко и успешно применяется в экологии, биологии, медицине, сельском хозяйстве и других самых различных областях науки и производства.

Стандартные образцы сложной матрицы растений (травы, листья) и животных тканей (рыб) созданы в национальных институтах ряда стран, таких как Китай, Россия, Канада, Польша, США, Австрия и др. При анализе экологических проб пользуются широким спросом СО растительных материалов, выпущенных отдельными институтами: геофизических и геохимических исследованиях (Китай) [3], геохимии СО РАН (Россия) [4], ядерной химии и технологии (Польша) [5]. Среди стандартных образцов животного происхождения следует отметить СО тканей различных рыб, созданных в Канаде, Австрии, США и других странах.

#### Описание исследуемых стандартных образцов

В настоящей работе аналитические исследования выполнены для десяти СО биосред, представленных в табл. 1, из которой следует, что довольно большое число элементов даны лишь в ранге рекомендованных, ориентировочных или информационных значений. Аттестационные (сертифицированные) характеристики полнее представлены для растительных образцов по сравнению с СО тканей рыб, имеющих более низкие содержания ряда микроэлементов, особенно редкоземельных (РЗЭ). Содержания главных (конституционных) элементов в рассматриваемых СО согласно данным [3–5] даны в табл. 2.

Оценка средних содержаний в исследуемых СО проводилась для 56 элементов: макроэлементы (Ca, Mg, K, Na, Mn, P, S и Fe); микроэлементы, среди которых такие токсичные, как Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Be, B, V, As, Mo и др., следовые элементы (Nb, Ga, Ge, Bi и др.), а также все редкоземельные элементы (РЗЭ).

#### Инструментальная часть

Экспериментальные исследования выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (Finnigan MAT, Germany), дающем возможность работы в режимах низкого – 400 (LR), среднего – 4000 (MR) или высокого – 10000 (HR) разрешений (LR, MR и HR – Low, Medium и High Resolution) с использованием предусмотренного в приборе заземляющего электрода.

Основные операционные условия составляли:

|                                            |                                                                      |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Мощность генератора                        | 1200 Вт;                                                             |
| Отраженная мощность                        | <4 Вт                                                                |
| <u>Расходы газовых потоков</u><br>(аргон): |                                                                      |
| транспортирующего                          | 0,8–0,95 л мин <sup>-1</sup>                                         |
| плазмообразующего                          | 16 л мин <sup>-1</sup>                                               |
| вспомогательного                           | 0,9–1,2 л мин <sup>-1</sup>                                          |
| Скорость подачи раствора<br>(с подкачкой)  | 0,9 мл мин <sup>-1</sup>                                             |
| Распылитель                                | Meinhard, концентрический                                            |
| Распылительная камера                      | кварцевая с охлаждением до 3 °С                                      |
| Время подвода образца                      | 60 с                                                                 |
| Время регистрация спектра                  | 100–120 с                                                            |
| Время промывки                             | (3 % HNO <sub>3</sub> ) 120–240 с                                    |
| Чувствительность                           | 1 × 10 <sup>6</sup> имп. с <sup>-1</sup> на 1 нг мл <sup>-1</sup> In |
| Внутренний стандарт                        | Rh (2 нг мл <sup>-1</sup> )                                          |

Чувствительность сигнала ИСП-МС в режимах MR и HR уменьшается по сравнению с LR соответственно в ~20 и ~90 раз.

Применение MR и HR режимов разрешения способствует исключению многих проблем спектральных наложений без математической коррекции, которую необходимо применять при работе на квадрупольных ИСП-МС приборах. Так, в методике HSCAM № 512-МС [6], предназначенной для определения элементного состава образцов растительного происхождения, где используется квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой X-7 (Thermo Electron, США), рекомендовано учитывать интерференции Cl-, C-, S-содержащих полиатомных ионов, а также оксидных и гидроксидных ионов. В присутствии достаточных количеств этих ионов в растворе анализируемого образца необходимо увеличивать предел обнаружения (ПО) соответствующего элемента до уровня мешающего влияния. При работе на высокочувствительном приборе ELEMENT 2 многих интерференций и возможных повышений ПО можно избежать путем оптимального выбора режима масс-разрешения прибора  $M / \Delta M$  для изотопов определяемого элемента.

Нами исследование основных полиатомных, изобарных и двухзарядных интерференций применительно к прибору высокого разрешения подробно проведено в работах [7, 8], где для каждого приоритетного изотопа представлено необходимое масс-разрешение прибора  $M / \Delta M$ , позволяющее разделить сигналы аналита и интерферента. На основании этих данных в настоящей работе выбраны изотопы с минимальными спектральными помехами при анализе биологических проб (трав



и тканей рыб) с учетом их химического состава и даны рекомендации требуемого режима разрешения прибора, представленные в табл. 3.

Окончательно при выборе оптимального режима LR, MR и/или HR принимали во внимание следующие обстоятельства:

1) для изотопов, имеющих незначительные масс-спектральные наложения ( $^9\text{Be}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и легких лантаноидов), достаточна регистрация в низком разрешении LR;

2) для многих изотопов, таких как  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ , и др., применение режима MR масс-спектрометра ELEMENT 2 позволяет разделить сигналы аналита и интерферента той же массы;

3) правильное определение K, Se, As, Fe, Eu, Gd и Tb по изотопам (табл. 3) в присутствии в растворе мешающего компонента возможно только при разрешении прибора 10 000 (HR).

Изотопы макрокомпонентов (Ca, Mg, и Na) измеряются в режиме HR, что дает возможность детектировать сигнал высокой интенсивности. Таким образом, использование регистрации в HR позволяет в рамках одного измерения определять макро- и микроэлементы.

Прибор настраивали по многоэлементному раствору, приготовленному из четырех сертифицированных растворов CLMS-1-4 фирмы SPEX (США), содержащему 56 элементов от Be до U ( $C = 10$  мкг/мл), который разбавляли раствором 3 %-ной азотной кислоты до концентрации 10 нг/мл для каждого элемента. Для расчета концентраций использовали градуировку по сертифицированным растворам CLMS-1-4 фирмы SPEX (США) с концентрациями элементов 0,1; 1,0; 5,0 нг/мл с контролем дрейфа сигнала по внутреннему стандарту, в качестве которого выбран  $^{103}\text{Rh}$ . Нивелирование матричного эффекта достигалось путем разбавления в 2000 раз готовых растворов проб для анализа.

### Химическая пробоподготовка

Для обеспечения полноты вскрытия анализированных образцов использовали автоклавное разложение в аналитическом модуле автоклавной пробоподготовки МКП 03 («Анкон-АТ», Россия). Разложение образцов осуществляли партиями по 12–18 образцов (совместно с ними проводили разложение контрольных проб).

Навеску сухой пробы образца 0,050 г помещали в тefлоновые вкладыши, добавляли 3 мл  $\text{HNO}_3$ , 0,4 мл  $\text{HCl}$  и 0,15 мл  $\text{HF}$  (все кислоты марки *supra pure* фирмы MERCK), выдерживали 12 ч при комнатной температуре, после добавляли 1,0 мл 33 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Сосуды помещали в автоклавные «бомбы» из титанового сплава и выдер-

живали при 160 °C в течение 30 мин; затем переходили в режим 180 °C в течение 60 мин. По окончании процедуры автоклав охлаждали до комнатной температуры. Полученные растворы количественно переносили в полипропиленовые стаканы (50 мл), разбавляя деионизованной водой.

Окончательный фактор разбавления растворов проб, приготовленных для анализа, составлял 2000, кислотность – 3 % (объемн.)  $\text{HNO}_3$  (осч, перегнанная). Внутренний стандарт Rh (разбавленный моноэлементный раствор, ICP Standard, Thermo Jarrell Ash Corp.) добавляли в готовые растворы перед анализом при конечной концентрации 2 нг/мл. Для приготовления всех растворов (промывочные, холостые, градуировочные и анализируемые) использовали воду, очищенную с помощью аппарата Millipore-ELIX-3 (Millipore SA, Франция). Двойную и тройную перегонку кислот осуществляли последовательно в системах глубокой очистки кислот – subPUR / duo PUR Milestone microwave laboratory systems, затем в Saville DST-1000 sub-boiling Distillation System User's Manual.

### Обсуждение результатов

В табл. 3 представлены процедурные пределы обнаружения (ПО), оцененные по формуле:

$$\text{ПО} = C_{\text{контр}} + 3\sigma,$$

где  $C_{\text{контр}}$  – величина среднего значения контрольного опыта;

$\sigma$  – среднеквадратичное отклонение его измерения.

Растворы для контрольного опыта готовили так же, как для анализируемых проб. Очевидно, уровень ПО зависит от ряда причин: чистоты системы ввода растворов, применяемой посуды и реагентов, а также коэффициентов окончательного разведения анализируемых растворов и, конечно же, настройки и возможностей используемого масс-спектрометра. Поэтому ПО могут различаться в 2–3 и более раз даже для одного и того же прибора в разные дни измерений. В табл. 3 даны типичные (чаще наблюдаемые) пределы обнаружения. Довольно высокие значения ПО для B, Al, Ti, Fe и As могут быть связаны с химической пробоподготовкой: «заражение» применяемой посуды и реагентов соответствующими элементами (анализ проводился при рутинных условиях без специальной очистки используемых средств измерения).

Относительную погрешность воспроизводимости ( $s_r$ , %) оценивали по независимым повторным анализам образцов (новое разложение, другой аналитик, измерение в разные дни в течение длительного периода времени



Таблица 3

Используемые режимы разрешения (LR, MR и/или HR) для изотопов определяемых элементов и пределы обнаружения (ПО, мкг/г) при автоклавном разложении стандартных образцов растений и тканей рыб

| №  | Определяемый элемент | Используемый изотоп | Разрешение прибора | Пределы обнаружения | №  | Определяемый элемент | Используемый изотоп | Разрешение прибора | Пределы обнаружения |
|----|----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|----|----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 1  | Li                   | 7                   | MR                 | 0,41                | 29 | Nb                   | 93                  | LR                 | 0,027               |
| 2  | Be                   | 9                   | LR                 | 0,0058              | 30 | Mo                   | 95                  | LR                 | 0,0064              |
| 3  | B                    | 11                  | MR                 | 5,2                 | 31 | Ag                   | 109                 | LR                 | 0,038               |
| 4  | Na                   | 23                  | HR                 | 515                 | 32 | Cd                   | 111                 | LR                 | 0,0027              |
| 5  | Mg                   | 26                  | HR                 | 28                  | 33 | Sn                   | 120                 | LR                 | 0,0056              |
| 6  | Al                   | 27                  | MR                 | 13                  | 34 | Sb                   | 121                 | LR                 | 0,052               |
| 7  | P                    | 31                  | MR                 | 287                 | 35 | Cs                   | 133                 | LR                 | 0,0049              |
| 8  | S                    | 14                  | MR                 | 34                  | 36 | Ba                   | 135                 | MR                 | 0,0009              |
| 9  | K                    | 34                  | HR                 | 17                  | 37 | La                   | 139                 | LR                 | 0,23                |
| 10 | Ca                   | 44                  | HR                 | 510                 | 38 | Ce                   | 140                 | LR                 | 0,011               |
| 11 | Sc                   | 45                  | MR                 | 0,0059              | 39 | Pr                   | 141                 | LR                 | 0,0092              |
| 12 | Ti                   | 47                  | MR                 | 4,03                | 40 | Nd                   | 143                 | LR                 | 0,0020              |
| 13 | V                    | 51                  | MR                 | 0,046               | 41 | Sm                   | 149                 | LR                 | 0,0100              |
| 14 | Cr                   | 52                  | MR                 | 1,50                | 42 | Eu                   | 151                 | LR. HR             | 0,0022              |
| 15 | Mn                   | 55                  | MR                 | 0,52                | 43 | Gd                   | 157                 | MR. HR             | 0,0013              |
| 16 | Fe                   | 56                  | MR. HR             | 35                  | 44 | Tb                   | 159                 | LR. HR             | 0,0021              |
| 17 | Co                   | 59                  | MR                 | 0,041               | 45 | Dy                   | 162                 | LR                 | 0,0004              |
| 18 | Ni                   | 60                  | MR                 | 0,79                | 46 | Ho                   | 165                 | LR                 | 0,0022              |
| 19 | Cu                   | 63                  | MR                 | 0,47                | 47 | Er                   | 167                 | LR                 | 0,0004              |
| 20 | Zn                   | 66                  | MR                 | 1,75                | 48 | Tm                   | 169                 | LR                 | 0,0019              |
| 21 | Ga                   | 71                  | LR                 | 0,040               | 49 | Yb                   | 171                 | LR                 | 0,0003              |
| 22 | Ge                   | 74                  | LR                 | 0,018               | 50 | Lu                   | 175                 | LR                 | 0,0031              |
| 23 | As                   | 75                  | MR. HR             | 5,2                 | 51 | W                    | 184                 | LR                 | 0,0009              |
| 24 | Se                   | 77                  | HR                 | 0,087               | 52 | Tl                   | 205                 | LR                 | 0,0099              |
| 25 | Rb                   | 85                  | MR                 | 0,067               | 53 | Pb                   | 208                 | MR                 | 0,0009              |
| 26 | Sr                   | 88                  | MR                 | 0,41                | 54 | Bi                   | 209                 | LR                 | 0,090               |
| 27 | Y                    | 89                  | MR                 | 0,013               | 55 | Th                   | 232                 | LR                 | 0,0053              |
| 28 | Zr                   | 90                  | LR                 | 0,10                | 56 | U                    | 238                 | MR                 | 0,0042              |

и т.д.) Для различных по составу СО погрешности  $s_r$  находилась в пределах 10–20 % для элементов, содержание которых выше ПО. Для элементов, имеющих содержание в образце на пределе обнаружения, а также для трудно вскрываемых и/или трудно определяемых элементов, таких как Zr, Nb, W и др., величины  $s_r$  возрастали до 20–25 %.

В связи с отсутствием в международной коллекции биологических материалов, достаточно полно аттестованных СО, для оценки правильности нами выбран стандартный образец донного ила озера Байкал БИЛ – 1 [4], в котором диатомовая компонента составляет до 16 %. Как видно из табл. 4, результаты полученных значений  $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ , где доверительный интервал ( $\pm \Delta$ )



Таблица 4

Аттестационные характеристики  $C_{\text{АТТ}} \pm \Delta$  и установленные содержания  $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$  ( $n = 8$ , мкг/г) для стандартного образца состава донного ила озера Байкал БИЛ-1 (ГСО № 7126–94)

| Элемент | $C_{\text{АТТ}} \pm \Delta$ | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | Элемент | $C_{\text{АТТ}} \pm \Delta$ | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ |
|---------|-----------------------------|--------------------------------------|---------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Li      | $37 \pm 4$                  | $32 \pm 4$                           | Nb      | $12 \pm 2$                  | $11 \pm 1$                           |
| Be      | $2,7 \pm 0,4$               | $2,30 \pm 0,15$                      | Mo      | $2,9 \pm 0,5$               | $3,1 \pm 0,3$                        |
| B       | $34 \pm 6$                  | $30 \pm 2$                           | Sn      | $3,2 \pm 0,5$               | $2,9 \pm 0,2$                        |
| Na      | $14\,542 \pm 519$           | $14064 \pm 1078$                     | Sb      | <i>0,95</i>                 | $0,8 \pm 0,1$                        |
| Mg      | $12\,060 \pm 422$           | $10039 \pm 802$                      | Cs      | $6 \pm 1$                   | $5,7 \pm 0,7$                        |
| Al      | $71\,841 \pm 688$           | $73\,126 \pm 4930$                   | Ba      | $710 \pm 70$                | $757 \pm 87$                         |
| P       | $1506 \pm 65$               | $1386 \pm 27$                        | La      | $45 \pm 6$                  | $40 \pm 8$                           |
| S       | $1650 \pm 130$              | $1472 \pm 70$                        | Ce      | $80 \pm 5$                  | $79 \pm 10$                          |
| K       | $18345 \pm 664$             | $15\,985 \pm 200$                    | Pr      | <i>8*</i>                   | $8 \pm 1$                            |
| Ca      | $13222 \pm 643$             | $12\,834 \pm 1613$                   | Nd      | $39 \pm 5$                  | $39 \pm 4$                           |
| Sc      | $13 \pm 2$                  | $10,4 \pm 1,4$                       | Sm      | $7 \pm 1$                   | $6,0 \pm 0,5$                        |
| Ti      | $4137 \pm 180$              | $4049 \pm 987$                       | Eu      | $1,4 \pm 0,2$               | $1,3 \pm 0,1$                        |
| V       | $110 \pm 10$                | $125 \pm 13$                         | Gd      | <i>5,8*</i>                 | $5,5 \pm 0,4$                        |
| Cr      | $66 \pm 4$                  | $71 \pm 4$                           | Tb      | $0,9 \pm 0,1$               | $0,9 \pm 0,1$                        |
| Mn      | $3097 \pm 155$              | $3132 \pm 53$                        | Dy      | <i>4,6*</i>                 | $4,7 \pm 0,3$                        |
| Fe      | $49\,087 \pm 1049$          | $50153 \pm 334$                      | Ho      | <i>1*</i>                   | $0,97 \pm 0,07$                      |
| Co      | $18 \pm 2$                  | $16 \pm 1$                           | Er      | <i>2,6*</i>                 | $2,7 \pm 0,2$                        |
| Ni      | $54 \pm 6$                  | $51 \pm 2$                           | Tm      | <i>0,42*</i>                | $0,41 \pm 0,03$                      |
| Cu      | $52 \pm 7$                  | $45 \pm 4$                           | Yb      | $2,9 \pm 0,4$               | $2,6 \pm 0,2$                        |
| Zn      | $96 \pm 14$                 | $99 \pm 6$                           | Lu      | $0,40 \pm 0,05$             | $0,41 \pm 0,03$                      |
| Ga      | $16 \pm 2$                  | $17 \pm 1$                           | Hf      | $3,9 \pm 0,7$               | $3,8 \pm 0,3$                        |
| Ge      | $1,4 \pm 0,2$               | $1,3 \pm 0,1$                        | W       | <i>4,3*</i>                 | $4,3 \pm 0,6$                        |
| As      | $18 \pm 3$                  | $18 \pm 2$                           | Tl      |                             | $0,41 \pm 0,04$                      |
| Se      | <i>0,97*</i>                | $1,13 \pm 0,06$                      | Pb      | $21 \pm 3$                  | $18 \pm 1$                           |
| Rb      | $93 \pm 5$                  | $80 \pm 14$                          | Bi      |                             | $0,36 \pm 0,03$                      |
| Sr      | $266 \pm 30$                | $244 \pm 27$                         | Th      | $12,7 \pm 1,3$              | $12,5 \pm 1,5$                       |
| Y       | $30 \pm 4$                  | $27 \pm 2$                           | U       | $12,0 \pm 1,1$              | $12 \pm 1$                           |
| Zr      | $156 \pm 13$                | $138 \pm 13$                         |         |                             |                                      |

Примечание. Курсивом и звездочкой (\*) обозначены ориентировочные значения.

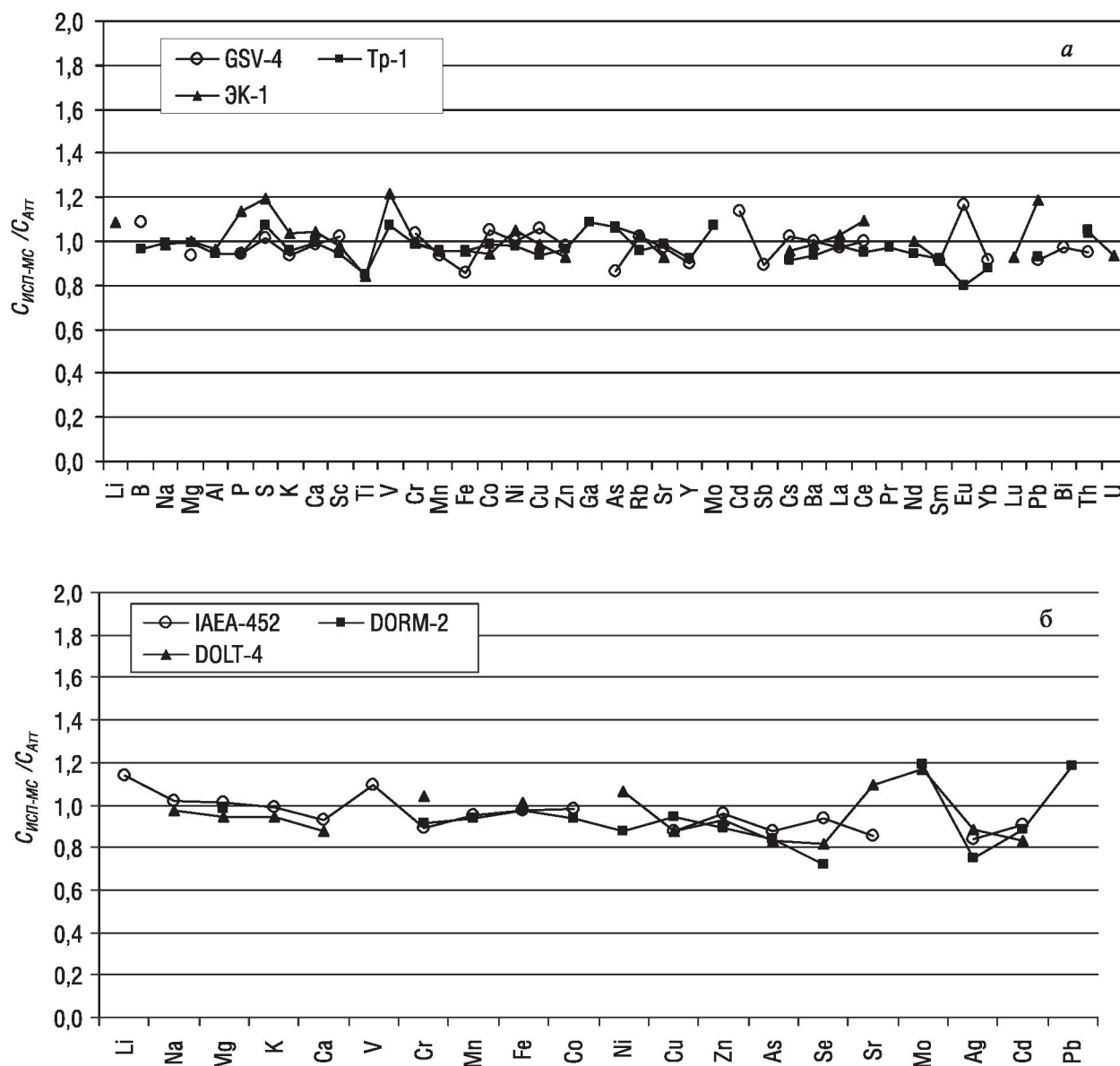


Рис. 1. Отклонение ИСП-МС результатов ( $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}}$ ) от аттестованных значений ( $C_{\text{Атт}}$ ) для стандартных образцов растений (а) и тканей рыб (б)

оценивали при  $P = 0,95$ , не выходят за рамки  $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$  ( $\pm \Delta$  – погрешность аттестации). Кроме того, правильность результатов анализа для отдельных элементов контролировалась по исследуемым СО, которые наиболее полно охарактеризованы (табл. 1): GSV-4 (Tea powder) [3], Tr-1 (элодея канадская) и ЭК-1 (травосмесь луговая) [4]. На рис. 1 для СО растений (рис. 1а) тканей рыб (рис. 1б) представлены отношение  $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} / C_{\text{Атт}}$ , где  $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}}$  – найденные средние содержания (табл. 5, 6),  $C_{\text{Атт}}$  – аттестованные значения [3, 4, 5]. В целом эти

отношения для всех используемых образцов находятся в пределах  $1 \pm 0,2$  (расхождения не более 20 %).

Для редкоземельных элементов дополнительным показателем правильности анализа могут служить нормализованные кривые распределения. Для биологических материалов нормализация обычно выполняется на состав РЗЭ в североамериканском сланце (NASC) или постархейском сланце (PAAS) [9, 10]. Отношения содержаний (проба/NASC или PAAS) в большинстве случаев имеют плавные распределения РЗЭ от La до Lu,

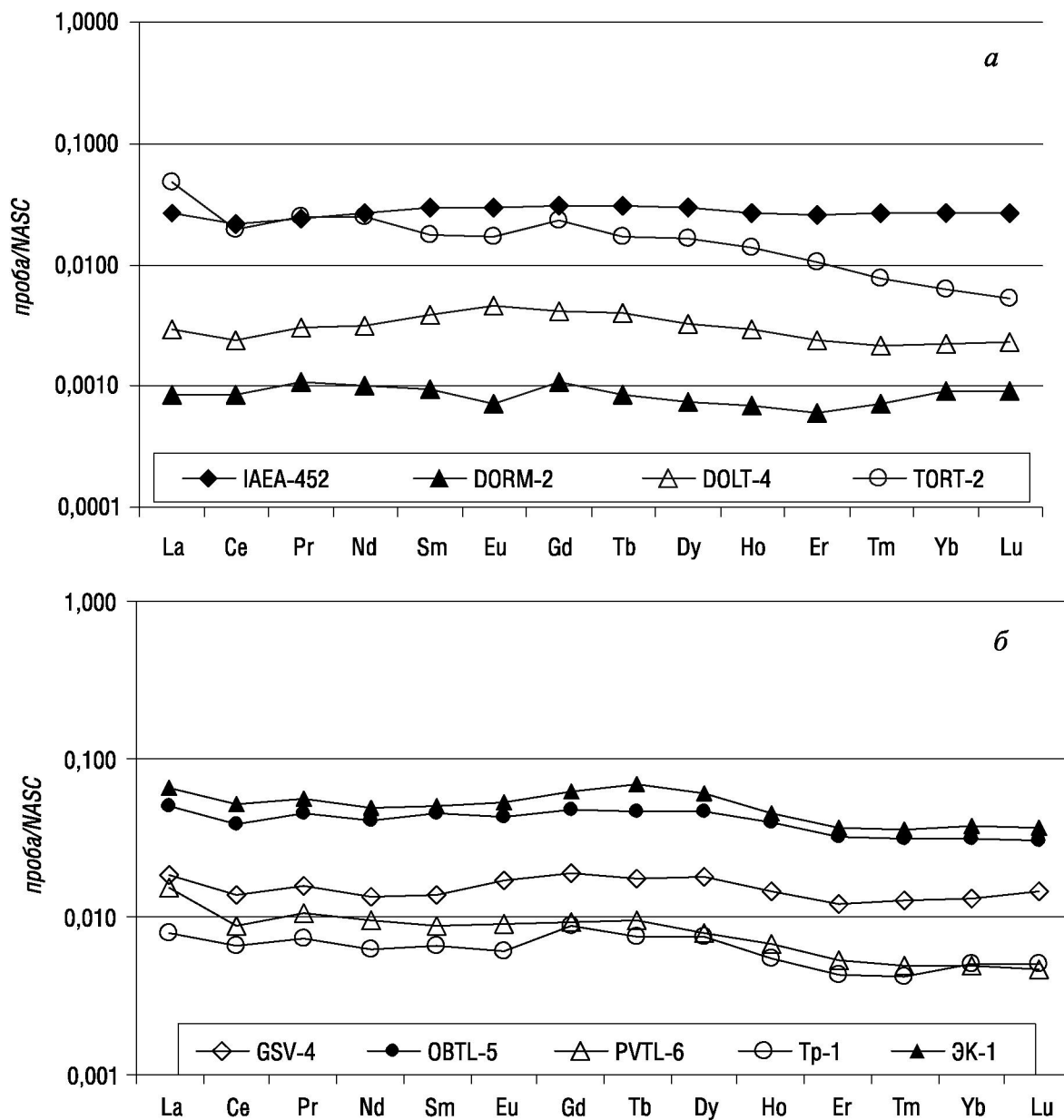


Рис. 2. Нормализованные по NASC [9, 10] распределения РЗЭ в СО:  
а) IAEA-452, DORM-2, DOLT-4, TORT-2; б) GSV-4, OBTL-5, PVT-6, Tr-1, ЭК-1 для установленных ИСП-МС содержаний

за исключением возможных аномалий по Eu (иногда Ce). На рис. 2 представлены распределения редкоземельных элементов, нормированные к североамериканскому сланцу NASC, из которых видно, что полученные ИСП-МС данные дают плавные кривые распределения РЗЭ.

Исследуемые стандартные образцы анализировались нами в течение пяти лет одновременно с биологическими пробами, поступающими в лабораторию для анализа. Накопленные и статистически обработанные за этот

период данные для 56 элементов в 10 исследуемых СО представлены в табл. 5, 6, где  $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}}$  – установленные средние содержания по  $n$  независимым измерениям с доверительными интервалами  $\pm \Delta$  ( $P = 0,95$ ). Здесь же даны аттестованные значения с погрешностью аттестации ( $C_{\text{АТТ}} \pm \Delta$ ) и рекомендованные, ориентировочные или информационные характеристики. При  $n \leq 2$  доверительный интервал не оценивался: соответствующие значения  $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}}$  даны курсивом.



Таблица 5

Установленные средние содержания  $\bar{C}_{\text{исп-мс}}$  (мкг/г) и аттестационные характеристики  $C_{\text{атт}}$  для пяти стандартных образцов растений

| Элементы | GSV-4, порошок чая<br>( $n = 5-7$ ) |                                      | OBT-5, листья табака<br>сорт (Basma) ( $n = 5-11$ ) |                                      | PVT-6, листья табака<br>(сорт Virginia) ( $n = 10-15$ ) |                                      | Тр-1, травосмесь луговая<br>( $n = 15-18$ ) |                                      | ЭК-1, элодея канадская<br>(водное растение) ( $n = 5-9$ ) |                                      |
|----------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|          | $C_{\text{атт}} \pm \Delta$         | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ | $C_{\text{атт}} \pm \Delta$                         | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ | $C_{\text{атт}} \pm \Delta$                             | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ | $C_{\text{атт}} \pm \Delta$                 | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ | $C_{\text{атт}} \pm \Delta$                               | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ |
| Li       | 0,36*                               | 0,42±0,06                            | 19,3*                                               | 27±2                                 | 3,35±0,07                                               | 3,72±0,32                            | 0,55*                                       | 0,61±0,05                            | 1,44±0,18                                                 | 1,56±0,16                            |
| Be       | 0,034±0,005                         | 0,024±0,006                          | 0,0812*                                             | 0,09±0,01                            |                                                         | 0,022±0,001                          | 0,014*                                      | 0,012±0,001                          | 0,07*                                                     | 0,07±0,01                            |
| B        | 14,8±3,0                            | 16,1±1,3                             | 33,6±2,2                                            | 37,4±1,7                             | 33,4±1,9                                                | 36,6±2,4                             | 11,2±1,2                                    | 11±1                                 |                                                           | 31,9±4,4                             |
| Na       | 5,0*                                | <ПО                                  | 435*                                                | <ПО                                  | 62,4*                                                   | <ПО                                  | 750±60                                      | 743±88                               | 6900±500                                                  | 6823±328                             |
| Mg       | 1700±100                            | 1595±101                             | 8530±340                                            | 9134±263                             | 2410±90                                                 | 2485±108                             | 2400±200                                    | 2377±181                             | 3200±200                                                  | 3209±223                             |
| Al       | 3000*                               | 2238±143                             | 1980±280                                            | 1893±289                             | 252±49                                                  | 247±50                               | 370±50                                      | 349±45                               | 990±120                                                   | 955±89                               |
| P        | 2840±60                             | 2671±325                             | 1700±120                                            | 2025±216                             | 2420±150                                                | 2512±129                             | 2200±100                                    | 2077±170                             | 2400±300                                                  | 2733±255                             |
| S        | 2450±150                            | 2478±143                             | 4550±910                                            | 4588±65                              | 3780±590                                                | 3584±14                              | 1800±200                                    | 1931±47                              | 3400±500                                                  | 4054±506                             |
| K        | 16 600±600                          | 15 548±2047                          | 22 710±760                                          | 22882±490                            | 26400±900                                               | 25737±977                            | 13 800±300                                  | 13 192±1068                          | 32 200±1600                                               | 33 286±3104                          |
| Ca       | 4300±200                            | 4250±242                             | 39960±1420                                          | 42199±3895                           | 22970±780                                               | 23561±1481                           | 6700±300                                    | 6661±577                             | 28 000±1700                                               | 29 255±2398                          |
| Sc       | 0,085±0,009                         | 0,09±0,01                            | 0,64±0,027                                          | 0,59±0,02                            | 0,0595±0,0034                                           | 0,05±0,01                            | 0,082±0,0080                                | 0,08±0,01                            | 0,38±0,02                                                 | 0,37±0,06                            |
| Ti       | 24±9,0                              | <ПО                                  | 80,7*                                               | 106±5                                | 12,3*                                                   | 10,4±0,5                             | 33,3±5,3                                    | 28,2±2,9                             | 77±14                                                     | 65±9                                 |
| V        | 0,86*                               | 0,41±0,03                            | 4,12±0,55                                           | 4,2±0,3                              | 0,405±0,056                                             | 0,35±0,05                            | 0,61±0,09                                   | 0,66±0,06                            | 3,4±0,4                                                   | 4,1±0,4                              |
| Cr       | 0,80±0,02                           | 0,83±0,07                            | 6,3*                                                | 5,07±0,44                            | 0,911*                                                  | <ПО                                  | 5,5±0,4                                     | 5,4±0,5                              | 5,1±0,5                                                   | 5,05±0,45                            |
| Mn       | 1240±40                             | 1155±64                              | 180±6                                               | 177±6                                | 136±5                                                   | 131±4                                | 50,9±2,1                                    | 48,7±2,9                             | 520±30                                                    | 499±28                               |
| Fe       | 264±10                              | 242±12                               | 1490*                                               | 1533±89                              | 258*                                                    | 255±19                               | 970±50                                      | 927±43                               | 2600±100                                                  | 2482±198                             |
| Co       | 0,18±0,02                           | 0,19±0,01                            | 0,981±0,067                                         | 0,89±0,05                            | 0,154±0,007                                             | 0,14±0,01                            | 0,22±0,02                                   | 0,22±0,01                            | 1,5±0,1                                                   | 1,41±0,08                            |
| Ni       | 4,6±0,3                             | 4,6±0,2                              | 8,5±0,49                                            | 7,95±0,39                            | 1,49±0,14                                               | 1,19±0,19                            | 3,2±0,3                                     | 3,13±0,23                            | 3,7±0,4                                                   | 3,9±0,2                              |
| Cu       | 17,3±1,0                            | 18,3±2,4                             | 10,1±0,4                                            | 9,6±0,5                              | 5,12±0,2                                                | 4,72±0,30                            | 6,3±0,6                                     | 5,91±0,21                            | 11,2±0,4                                                  | 11,0±0,6                             |
| Zn       | 26,3±0,9                            | 25,7±2,2                             | 52,4±1,8                                            | 53,6±3,5                             | 43,6±1,4                                                | 43,3±3,0                             | 23,6±1,1                                    | 22,8±2,4                             | 20,6±1,4                                                  | 19,1±1,4                             |
| Ga       |                                     | 0,31±0,02                            |                                                     | 0,64±0,05                            |                                                         | 0,17±0,02                            | 0,16±0,02                                   | 0,17±0,01                            | 0,4*                                                      | 0,50±0,06                            |
| Ge       |                                     | 0,025±0,004                          |                                                     | 0,06±0,01                            |                                                         | 0,02±0,01                            | 0,04*                                       | 0,040±0,005                          | 0,07*                                                     | 0,08±0,01                            |
| As       | 0,28±0,03                           | 0,24±0,04                            | 0,668±0,086                                         | 0,78±0,03                            | 0,138±0,01                                              | 0,13±0,02                            | 0,16±0,02                                   | 0,17±0,01                            | 0,76±0,02                                                 | 0,81±0,11                            |
| Se       | 0,072                               | 0,07±0,01                            |                                                     | 0,06±0,03                            |                                                         | 0,07±0,04                            |                                             | 0,04±0,01                            | 0,3*                                                      | 0,25±0,04                            |
| Rb       | 74±4                                | 76±3                                 | 19,1±1,0                                            | 18,1±1,1                             | 5,97±0,28                                               | 5,6±0,4                              | 15,7±0,4                                    | 15,0±1,1                             | 3,5±0,3                                                   | 3,6±0,2                              |
| Sr       | 15,2±0,5                            | 14,8±0,3                             | 105±5                                               | 102±6                                | 133±6                                                   | 122±8                                | 28±0,9                                      | 27±1                                 | 174±9                                                     | 162±9                                |
| Y        | 0,36±0,03                           | 0,32±0,02                            | 0,963*                                              | 0,99±0,06                            | 0,218*                                                  | 0,20±0,03                            | 0,16±0,02                                   | 0,15±0,01                            | 1,3*                                                      | 1,3±0,1                              |
| Zr       |                                     | 0,18±0,03                            |                                                     | 0,56±0,05                            |                                                         | <ПО                                  | 0,9*                                        | 0,75±0,18                            | 2,6*                                                      | 1,7±0,3                              |
| Nb       |                                     | 0,03±0,01                            |                                                     | 0,24±0,02                            |                                                         | <ПО                                  | 0,082*                                      | 0,05±0,01                            |                                                           | 0,18±0,03                            |
| Mo       | 0,038±0,006                         | <ПО                                  | 0,414±0,062                                         | 0,41±0,02                            | 0,396±0,029                                             | 0,44±0,02                            | 0,25±0,02                                   | 0,27±0,04                            | 1,2*                                                      | 1,2±0,1                              |
| Ag       | 0,018*                              | <ПО                                  | 0,053±0,011                                         | 0,06±0,01                            | 0,0191±0,0038                                           | 0,02±0,01                            |                                             | 0,007±0,001                          |                                                           | 0,024±0,004                          |
| Cd       | 0,057±0,008                         | 0,07±0,01                            | 2,64±0,14                                           | 2,79±0,17                            | 2,23±0,12                                               | 2,29±0,17                            | 0,051*                                      | 0,05±0,01                            | 0,10*                                                     | 0,11±0,01                            |
| Sn       |                                     | <ПО                                  |                                                     | 0,15±0,03                            | 0,0311*                                                 | <ПО                                  | 0,09*                                       | 0,07±0,01                            | 0,26*                                                     | 0,12±0,02                            |
| Sb       | 0,056±0,005                         | 0,05±0,01                            | 0,076±0,013                                         | 0,07±0,01                            | 0,0372±0,0039                                           | 0,030±0,004                          | 0,019*                                      | 0,015±0,002                          | 0,08*                                                     | 0,07±0,01                            |
| Cs       | 0,29±0,02                           | 0,297±0,003                          | 0,288±0,002                                         | 0,29±0,01                            | 0,0266*                                                 | 0,020±0,003                          | 0,058±0,008                                 | 0,05±0,01                            | 0,108±0,008                                               | 0,10±0,01                            |
| Ba       | 58±3                                | 58±2                                 | 67,4±3,8                                            | 66,6±4,8                             | 41,6±1,9                                                | 40,9±2,0                             | 16,1±1,2                                    | 15,0±1,1                             | 78±7                                                      | 77±6                                 |
| La       | 0,6±0,03                            | 0,58±0,05                            | 1,69±0,09                                           | 1,61±0,04                            | 0,54±0,03                                               | 0,48±0,04                            | 0,26±0,09                                   | 0,25±0,02                            | 2,05±0,14                                                 | 2,10±0,28                            |
| Ce       | 1,0±0,1                             | 1,00±0,15                            | 2,99±0,18                                           | 2,85±0,13                            | 0,74±0,05                                               | 0,63±0,07                            | 0,50±0,05                                   | 0,47±0,09                            | 3,4±0,3                                                   | 3,7±0,7                              |
| Pr       | 0,12*                               | 0,12±0,02                            | 0,321*                                              | 0,35±0,01                            | 0,0829*                                                 | 0,080±0,003                          | 0,06±0,009                                  | 0,06±0,01                            | 0,42*                                                     | 0,44±0,07                            |
| Nd       | 0,44*                               | 0,44±0,05                            | 1,33±0,11                                           | 1,36±0,03                            | 0,322±0,024                                             | 0,31±0,05                            | 0,22±0,02                                   | 0,21±0,03                            | 1,59±0,17                                                 | 1,59±0,28                            |
| Sm       | 0,085±0,017                         | 0,08±0,01                            | 0,264±0,013                                         | 0,26±0,01                            | 0,0580±0,0043                                           | 0,049±0,005                          | 0,041±0,003                                 | 0,04±0,01                            | 0,31±0,03                                                 | 0,28±0,04                            |
| Eu       | 0,018±0,002                         | 0,021                                | 0,060±0,004                                         | 0,05±0,01                            | 0,0140±0,0026                                           | 0,011±0,002                          | 0,0095±0,0014                               | 0,008±0,001                          | 0,047±0,008                                               | 0,07±0,02                            |
| Gd       | 0,093*                              | 0,098±0,01                           | 0,243*                                              | 0,25±0,02                            |                                                         | 0,05±0,01                            | 0,05*                                       | 0,05±0,01                            | 0,35*                                                     | 0,32±0,06                            |



Окончание таблицы 5

| Элементы | GSV-4, порошок чая<br>( <i>n</i> = 5-7) |                                      | OBTL-5, листья табака<br>сорт (Basma) ( <i>n</i> = 5-11) |                                      | PVTI-6, листья табака<br>сорт (Virginia) ( <i>n</i> = 10-15) |                                      | Тр-1, травосмесь луговая<br>( <i>n</i> = 15-18) |                                      | ЭК-1, элодея канадская<br>(водное растение) ( <i>n</i> = 5-9) |                                      |
|----------|-----------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|          | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$             | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$                              | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$                                  | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$                     | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$                                   | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ |
| Tb       | 0,011*                                  | 0,012                                | 0,035 ± 0,002                                            | 0,040 ± 0,002                        | 0,0081 ± 0,001                                               | 0,008 ± 0,001                        | 0,01*                                           | 0,0063 ± 0,001                       | 0,041 ± 0,005                                                 | 0,054 ± 0,013                        |
| Dy       | 0,074*                                  | 0,09 ± 0,02                          | 0,184*                                                   | 0,24 ± 0,01                          |                                                              | 0,04 ± 0,01                          | 0,04*                                           | 0,04 ± 0,01                          | 0,36*                                                         | 0,32 ± 0,06                          |
| Ho       | 0,019*                                  | 0,015 ± 0,003                        | 0,0345*                                                  | 0,040 ± 0,003                        |                                                              | 0,010 ± 0,001                        | 0,007*                                          | 0,006 ± 0,001                        | 0,047                                                         | 0,05 ± 0,01                          |
| Er       |                                         | 0,041 ± 0,004                        | 0,101 ± 0,006                                            | 0,11 ± 0,01                          | 0,0185 ± 0,0032                                              | 0,018 ± 0,004                        | 0,017*                                          | 0,015 ± 0,002                        | 0,13*                                                         | 0,13 ± 0,02                          |
| Tm       |                                         | 0,006 ± 0,002                        | 0,0136*                                                  | 0,020 ± 0,002                        |                                                              | 0,002 ± 0,001                        | 0,003*                                          | 0,002 ± 0,0003                       | 0,021*                                                        | 0,02 ± 0,003                         |
| Yb       | 0,044 ± 0,004                           | 0,040 ± 0,001                        | 0,115 ± 0,002                                            | 0,10 ± 0,01                          | 0,0283*                                                      | 0,015 ± 0,004                        | 0,018 ± 0,002                                   | 0,016 ± 0,003                        | 0,074 ± 0,006                                                 | 0,12 ± 0,03                          |
| Lu       | 0,007*                                  | 0,007 ± 0,001                        | 0,0167*                                                  | 0,010 ± 0,002                        |                                                              | 0,002 ± 0,001                        | 0,0029*                                         | 0,0024 ± 0,0004                      | 0,019 ± 0,003                                                 | 0,020 ± 0,003                        |
| W        |                                         | 0,03 ± 0,01                          |                                                          | 0,06 ± 0,02                          |                                                              | <ПО                                  | 0,08*                                           | 0,07 ± 0,01                          |                                                               | 0,18 ± 0,03                          |
| Ti       |                                         | 0,027                                | 0,0513*                                                  | 0,05 ± 0,01                          | 0,0228*                                                      | 0,024 ± 0,001                        | 0,011*                                          | <ПО                                  | 0,02*                                                         | 0,017 ± 0,001                        |
| Pb       | 4,4 ± 0,2                               | 4,0 ± 0,3                            | 2,01 ± 0,31                                              | 1,93 ± 0,15                          | 0,972 ± 0,147                                                | <ПО                                  | 0,42 ± 0,06                                     | 0,39 ± 0,04                          | 1,1*                                                          | 1,3 ± 0,2                            |
| Bi       | 0,063 ± 0,007                           | 0,06 ± 0,01                          |                                                          | 0,08 ± 0,01                          | 0,14*                                                        | 0,14 ± 0,01                          |                                                 | <ПО                                  | 0,023*                                                        | 0,020 ± 0,004                        |
| Th       | 0,061 ± 0,008                           | 0,06 ± 0,01                          | 0,503 ± 0,043                                            | 0,47 ± 0,04                          | 0,0888 ± 0,0068                                              | 0,07 ± 0,01                          | 0,055 ± 0,005                                   | 0,058 ± 0,03                         | 0,40 ± 0,03                                                   | 0,42 ± 0,06                          |
| U        |                                         | 0,017 ± 0,003                        | 0,113*                                                   | 0,09 ± 0,01                          | 0,022*                                                       | 0,015 ± 0,005                        | 0,017*                                          | 0,015 ± 0,02                         | 1,4 ± 0,1                                                     | 1,3 ± 0,1                            |

Примечание. Курсивом и звездочкой (\*) обозначены информационные, рекомендованные, ориентировочные значения  $C_{\text{Атт}}$ , курсивом – ориентировочные значения  $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}}$ .

Таблица 6

Установленные ИСП-МС содержания (мкг/г) и аттестационные характеристики для пяти стандартных образцов тканей рыб

| Элементы | IAEA-452 fish scallop<br>( <i>n</i> = 2-4) |                                      | DORM-2 fish muscle<br>powder ( <i>n</i> = 5-7) |                                      | DOLT-4 dogfish liver<br>( <i>n</i> = 2-4) |                                      | TORT-2 lobster hepatopan-<br>creas powder ( <i>n</i> = 2-4) |                                      | Бок-2 (ГСО 9055-2008) мы-<br>шечная ткань байкальского<br>оскуня ( <i>n</i> = 3-15) |                                      |
|----------|--------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|          | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$                | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$                    | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$               | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$                                 | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Атт}} \pm \Delta$                                                         | $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}} \pm \Delta$ |
| Li       | 2,01 ± 0,25                                | 2,28 ± 0,24                          | 0,25*                                          | <ПО                                  |                                           | 0,12 ± 0,02                          |                                                             | 0,26 ± 0,04                          |                                                                                     | <ПО                                  |
| Be       |                                            | 0,063 ± 0,007                        |                                                | 0,007 ± 0,003                        |                                           | 0,006 ± 0,002                        |                                                             | 0,008 ± 0,002                        |                                                                                     | <ПО                                  |
| B        |                                            | 34 ± 5                               |                                                | <ПО                                  |                                           | <ПО                                  |                                                             | 1,5                                  |                                                                                     | <ПО                                  |
| Na       | 43 960 ± 5990                              | 44 646 ± 1740                        |                                                | 4752 ± 315                           | 6800*                                     | 6639 ± 525                           |                                                             | 12 490 ± 318                         | 2800 ± 100                                                                          | 2457 ± 131                           |
| Mg       | 6380 ± 800                                 | 6452 ± 297                           | 1024*                                          | 1002 ± 71                            | 1500*                                     | 1415 ± 111                           |                                                             | 1117                                 | 1030 ± 120                                                                          | 1004 ± 63                            |
| Al       | 1150*                                      | 1237 ± 29                            | 10,9 ± 1,7                                     | 11,9 ± 2,7                           | 200*                                      | 279 ± 24                             |                                                             | 34                                   |                                                                                     | 31,0 ± 4,1                           |
| P        |                                            | 6910 ± 616                           | 10 112*                                        | 9085 ± 957                           | 11 126*                                   | 11 493 ± 358                         |                                                             | 9660 ± 89                            | 9500 ± 500                                                                          | 8390 ± 679                           |
| S        |                                            | <ПО                                  | 7957*                                          | 8660 ± 2597                          |                                           | 24 837 ± 1631                        |                                                             | 18 715 ± 880                         | 11 000 ± 2000                                                                       | 9922 ± 795                           |
| K        | 13 140 ± 1640                              | 12 980 ± 1150                        | 14 881*                                        | 14 628 ± 684                         | 9800*                                     | 9286 ± 396                           |                                                             | 8583 ± 537                           | 15 500 ± 800                                                                        | 14002 ± 1312                         |
| Ca       | 11 300 ± 1400                              | 10 529 ± 489                         | 485*                                           | 506 ± 58                             | 680*                                      | 595 ± 115                            |                                                             | 4053 ± 118                           | 1700 ± 300                                                                          | 1823 ± 105                           |
| Sc       |                                            | 0,26 ± 0,02                          |                                                | <ПО                                  |                                           | 0,05 ± 0,01                          |                                                             | 0,0068                               | 0,006 ± 0,001*                                                                      | <ПО                                  |
| Ti       |                                            | 60 ± 5                               |                                                | <ПО                                  |                                           | <ПО                                  |                                                             | <ПО                                  |                                                                                     | 4,4 ± 0,6                            |
| V        | 6,36 ± 0,79                                | 6,94 ± 0,43                          |                                                | 0,14 ± 0,02                          | 0,6*                                      | 0,79 ± 0,11                          | 1,64 ± 0,19                                                 | 1,59 ± 0,01                          |                                                                                     | 0,052 ± 0,005                        |
| Cr       | 5,2*                                       | 4,6                                  | 34,7 ± 5,5                                     | 31,58 ± 3,8                          | 1,4*                                      | 1,46 ± 0,04                          | 0,77 ± 0,15                                                 | <ПО                                  | 0,8*                                                                                | <ПО                                  |
| Mn       | 273 ± 34                                   | 261 ± 15                             | 3,66 ± 0,34                                    | 3,42 ± 0,27                          | 18-19,2*                                  | 11,38 ± 0,88                         | 13,6 ± 1,2                                                  | 13,7 ± 0,2                           | 1,7 ± 0,3                                                                           | <ПО                                  |
| Fe       | 1020 ± 130                                 | 995 ± 78                             | 142 ± 10                                       | 138 ± 6                              | 1833 ± 75                                 | 1854 ± 50                            | 105 ± 13                                                    | 111 ± 2                              | 54 ± 11                                                                             | 43,6 ± 3,9                           |
| Co       | 1,62 ± 0,2                                 | 1,59 ± 0,19                          | 0,182 ± 0,31                                   | 0,17 ± 0,02                          | 0,25*                                     | 0,23 ± 0,02                          | 0,51 ± 0,09                                                 | 0,49                                 | 0,06*                                                                               | <ПО                                  |
| Ni       |                                            | 4,08 ± 0,62                          | 19,4 ± 3,1                                     | 17,02 ± 2,2                          | 0,97 ± 0,11                               | 1,03 ± 0,09                          | 2,5 ± 0,19                                                  | 2,40 ± 0,25                          | 0,5*                                                                                | <ПО                                  |
| Cu       | 10,8 ± 1,3                                 | 9,45 ± 0,26                          | 2,34 ± 0,16                                    | 2,21 ± 0,27                          | 31,2 ± 1,1                                | 27,34 ± 0,52                         | 106 ± 10                                                    | 86                                   | 1,9 ± 0,3                                                                           | 1,6 ± 0,2                            |



Окончание таблицы 6

| Элементы | IAEA-452 fish scallop<br>(n = 2-4) |                                      | DORM-2 fish muscle powder (n = 5-7) |                                      | DOLT-4 dogfish liver (n = 2-4) |                                      | TORT-2 lobster hepatopancreas powder (n = 2-4) |                                      | БОК-2 (ГСО 9055-2008) мышечная ткань байкальского окуня (n = 3-15) |                                      |
|----------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|          | $C_{\text{Ат}} \pm \Delta$         | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Ат}} \pm \Delta$          | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Ат}} \pm \Delta$     | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Ат}} \pm \Delta$                     | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ | $C_{\text{Ат}} \pm \Delta$                                         | $\bar{C}_{\text{исп-мс}} \pm \Delta$ |
| Zn       | 166 ± 21                           | 159 ± 7                              | 25,6 ± 2,3                          | 22,8 ± 2,7                           | 116 ± 6                        | 107,53 ± 6,56                        | 180 ± 6                                        | 165 ± 9                              | 23 ± 2                                                             | 20 ± 1                               |
| Ga       |                                    | 0,56 ± 0,03                          |                                     | 0,16 ± 0,05                          |                                | 0,31 ± 0,01                          |                                                | 0,23 ± 0,01                          |                                                                    | 0,18 ± 0,02                          |
| Ge       |                                    | 0,07 ± 0,01                          |                                     | 0,009 ± 0,003                        |                                | 0,046 ± 0,003                        |                                                | 0,024 ± 0,001                        |                                                                    | <ПО                                  |
| As       | 17,5 ± 2,2                         | 15,3 ± 0,9                           | 18 ± 1,1                            | 15 ± 3                               | 9,66 ± 0,62                    | 8,02 ± 0,57                          | 21,6 ± 1,8                                     | 17,5 ± 0,9                           | 0,25 ± 0,05                                                        | 0,30 ± 0,06                          |
| Se       | 6,55 ± 0,82                        | 6,12 ± 0,35                          | 1,40 ± 0,09                         | 1,00 ± 0,41                          | 8,3 ± 1,3                      | 6,80 ± 0,39                          | 5,63 ± 0,67                                    | 4,54 ± 0,26                          | 0,9*                                                               | 0,86 ± 0,07                          |
| Rb       | 7,85 ± 0,98                        | 7,20 ± 0,29                          |                                     | 5,7 ± 0,3                            |                                | 3,2 ± 0,1                            |                                                | 2,4 ± 0,1                            | 22 ± 1                                                             | 21 ± 2                               |
| Sr       | 82,9 ± 10,3                        | 70,9 ± 5,1                           | 1,66*                               | 2,3 ± 0,2                            | 5,5*                           | 6,0 ± 0,1                            | 45,2 ± 1,9                                     | 43,5 ± 0,4                           | 2,8 ± 0,3                                                          | 2,8 ± 0,2                            |
| Y        |                                    | 0,57 ± 0,04                          |                                     | 0,02                                 |                                | 0,066 ± 0,005                        |                                                | 0,49 ± 0,03                          |                                                                    | 0,013 ± 0,001                        |
| Zr       |                                    | 1,60 ± 0,39                          |                                     | 0,29                                 |                                | 0,18 ± 0,04                          |                                                | 0,14 ± 0,02                          |                                                                    | 0,05 ± 0,02                          |
| Nb       |                                    | 0,25                                 |                                     | 0,11                                 |                                |                                      |                                                |                                      |                                                                    | 0,014 ± 0,005                        |
| Mo       |                                    | 11,6 ± 0,4                           | 0,28*                               | 0,33 ± 0,06                          | 1,0*                           | 1,17 ± 0,03                          | 0,95 ± 0,1                                     | 1,05 ± 0,02                          |                                                                    | 0,03 ± 0,01                          |
| Ag       | 11,8 ± 1,5                         | 9,94 ± 1,14                          | 0,041 ± 0,013                       | 0,029 ± 0,013                        | 0,93 ± 0,07                    | 0,82                                 |                                                | 4,95 ± 0,07                          |                                                                    | 0,004 ± 0,002                        |
| Cd       | 29,6 ± 3,7                         | 26,8 ± 0,6                           | 0,043 ± 0,008                       | 0,038 ± 0,003                        | 24,3 ± 0,8                     | 20,17 ± 0,16                         | 26,7 ± 0,6                                     | 22,4                                 | 0,010 ± 0,001                                                      | <ПО                                  |
| Sn       |                                    | 0,22 ± 0,07                          | 0,023*                              | 0,28 ± 0,05                          | 0,17*                          | 0,75 ± 0,71                          | 0,04*                                          | <ПО                                  |                                                                    | 0,068 ± 0,017                        |
| Sb       | 0,1 ± 0,013                        | 0,134 ± 0,005                        |                                     | 0,029 ± 0,004                        |                                | 0,03 ± 0,0004<br>34 ± 0,004          |                                                | 0,030 ± 0,001                        | 0,31 ± 0,1*                                                        | 0,31 ± 0,1                           |
| Cs       | 0,23*                              | 0,25 ± 0,01                          |                                     | 0,26 ± 0,02                          |                                | 0,104 ± 0,004                        |                                                | 0,02                                 | 0,08 ± 0,02                                                        | 0,083 ± 0,009                        |
| Ba       |                                    | 8,18 ± 0,27                          |                                     | 2,89 ± 0,45                          |                                | 1,84 ± 0,85                          |                                                | 1,72                                 |                                                                    | 0,78 ± 0,15                          |
| La       |                                    | 0,86 ± 0,07                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,09 ± 0,03                          |                                                | 1,52                                 |                                                                    | 0,03 ± 0,01                          |
| Ce       | 2,66*                              | 1,57 ± 0,10                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,18                                 |                                                | 1,41                                 |                                                                    | 0,04 ± 0,01                          |
| Pr       |                                    | 0,19 ± 0,02                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,024                                |                                                | 0,19                                 |                                                                    | 0,006 ± 0,003                        |
| Nd       |                                    | 0,89 ± 0,05                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,103                                |                                                | 0,83                                 |                                                                    | 0,015 ± 0,005                        |
| Sm       |                                    | 0,17 ± 0,01                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,022                                |                                                | 0,10                                 |                                                                    | 0,003 ± 0,001                        |
| Eu       |                                    | 0,037 ± 0,002                        |                                     | <ПО                                  |                                | 0,0057                               |                                                | 0,02                                 |                                                                    | <ПО                                  |
| Gd       |                                    | 0,16 ± 0,01                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,022                                |                                                | 0,12                                 |                                                                    | <ПО                                  |
| Tb       |                                    | 0,026 ± 0,001                        |                                     | <ПО                                  |                                | 0,0034                               |                                                | 0,01                                 |                                                                    | <ПО                                  |
| Dy       |                                    | 0,15 ± 0,01                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,0170                               |                                                | 0,09                                 |                                                                    | <ПО                                  |
| Ho       |                                    | 0,028 ± 0,002                        |                                     | <ПО                                  |                                | 0,003                                |                                                | 0,01                                 |                                                                    | <ПО                                  |
| Er       |                                    | 0,089 ± 0,007                        |                                     | <ПО                                  |                                | 0,01                                 |                                                | 0,04                                 |                                                                    | <ПО                                  |
| Tm       |                                    | 0,013 ± 0,001                        |                                     | <ПО                                  |                                | 0,0011                               |                                                | 0,004                                |                                                                    | <ПО                                  |
| Yb       |                                    | 0,082 ± 0,008                        |                                     | <ПО                                  |                                | 0,0068                               |                                                | 0,02                                 |                                                                    | <ПО                                  |
| Lu       |                                    | 0,013 ± 0,001                        |                                     | <ПО                                  |                                | 0,0011                               |                                                | 0,003                                |                                                                    | <ПО                                  |
| W        |                                    | 0,56 ± 0,01                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,19 ± 0,03                          |                                                | 0,011                                |                                                                    | <ПО                                  |
| Tl       |                                    | 0,023 ± 0,001                        | 0,004*                              | 0,004 ± 0,001                        |                                | 0,0177 ± 0,0004                      |                                                | 0,011                                |                                                                    | <ПО                                  |
| Pb       |                                    | 2,37 ± 0,26                          | 0,065 ± 0,007                       | <ПО                                  | 0,16 ± 0,04                    | 0,21                                 | 0,35 ± 0,13                                    | 0,41 ± 0,05                          | 0,37 ± 0,14*                                                       | <ПО                                  |
| Bi       |                                    | 0,068 ± 0,005                        |                                     | <ПО                                  |                                | 0,021 ± 0,001                        |                                                | 0,013                                |                                                                    | <ПО                                  |
| Th       |                                    | 0,45 ± 0,03                          |                                     | <ПО                                  |                                | 0,014 ± 0,001                        |                                                | 0,0086                               |                                                                    | <ПО                                  |
| U        |                                    | 0,62 ± 0,04                          |                                     |                                      |                                | 0,066 ± 0,003                        |                                                | 0,067                                |                                                                    | <ПО                                  |

Примечание. Курсивом и звездочкой (\*) обозначены информационные, рекомендованные, ориентировочные значения, курсивом – ориентировочные значения  $\bar{C}_{\text{исп-мс}}$ .



Не представлены содержания меньше типичных пределов обнаружения ПО – это в основном касается следовых содержаний элементов, в частности редкоземельных. Для возможности их определения, очевидно, необходимо уменьшать пределы обнаружения за счет использования известных приемов их снижения [7]. В целом результаты анализа хорошо сходятся с аттестованными значениями (не выходят за границы  $\pm\Delta$ ).

Правильность полученных результатов анализа обеспечена следующими факторами:

- 1) использованием высокочувствительного прибора ELEMENT 2 с регистрацией в трех режимах масс разрешения;
- 2) минимизацией интерференций в среднем и высоком режимах разрешения;
- 3) оптимизацией условий анализа;
- 4) достижением полноты вскрытия образцов с помощью автоклавного разложения.

### Заключение

Метод ИСП-МС с использованием прибора высокого разрешения ELEMENT 2 и регистрацией сигнала

в режимах низкого, среднего и высокого разрешений позволил получить достоверные значения содержания для 7 макро- и 49 микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения Китая, России, Канады, Польши и Австрии. Для обеспечения полноты вскрытия анализируемых образцов использовано автоклавное разложение в аналитическом модуле автоклавной пробоподготовки МКП 03 («Анкон-АТ», Россия). Установленные содержания (с доверительными интервалами), представленные в табл. 5, 6, согласуются с данными аттестации, что также показано на рис. 1. Полученные данные могут быть полезны для разработчиков СО и при аналитическом применении для градуирования и проверки правильности.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность В.И. Ложкину, И.Н. Мысовской, Н.Н. Пахомовой, А.Ю. Митрофановой и М.Д. Седуновой за помощь при экспериментальных исследованиях и ряд конструктивных замечаний при подготовке статьи к печати.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – новый метод в аналитической химии // Аналитика и контроль. 1998. № 3–4. С. 3–25.
2. Linge K.L., Jarvis K.E. “Quadrupole ICP-MS: Introduction to instrumentation measurement techniques and analytical capabilities.” *Geostand. Geoanal. Research*. 2009. V. 33. № 4. P. 445–467,
3. Каталог геологических стандартных образцов и природных сред (GeoREM) [Электронный ресурс]. URL: [http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\\_query.asp](http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp) (дата обращения: 03.07.2014).
4. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред ИГХ СО РАН [Электронный ресурс] // ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. URL: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/Standarts-obr/Catalog-2013.pdf> (дата обращения: 01.03.2014).
5. “Two New Reference Materials Based on Tobacco Leaves: Certification for over a Dozen of Toxic and Essential Elements” / Zbigniew Samczynski [et al.]. *The Scientific World Journal*. 2012, Article ID 216380, 16 p. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2012/216380/> (дата обращения: 01.03.2014).
6. Определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами анализа. НСАМ № 512-МС. М., 2011. 43 с.
7. Мысовская И.Н., Смирнова Е.В., Ложкин В.И. Интерференции полиатомных и двухзарядных ионов при многоэлементном анализе геологических проб методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и их минимизация с помощью прибора высокого разрешения // Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8. № 4. С. 242–258.
8. “Determination of REE, Y, Nb, Zr, Hf, Ta, Th and U in Geological RMs, LSHC-1 and Amf-1, by Solution and Laser Ablation ICP-MS” / E.V. Smirnova [et. al.]. *Geostand. Geoanal. Research*. 2010. V. 34. №1. P. 49–65,
9. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
10. “The ‘North American shale composite’: Its complication, major and trace element characteristics” / L.P. Gromet [et al.]. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. № 12. P. 2469–2482.



## DETERMINATION OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN BIOLOGICA CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF PLANT AND ANIMAL ORIGIN BY INDUCTIVELY COUPLED MASS-SPECTROMETRY

E.V. Smirnova, O.V. Zarubina

*Abundances of 56 major and trace elements have been determined by ICP-MS for ten reference materials of different composition plants and fish tissues created at the National Institutes of China, Russia, Canada, Poland and Austria. Application of high-resolution instrument ELEMENT 2 allowed any interference to be excluded using the modes of medium and high resolution, sensitivity signal which is sufficient for measuring small and ultra abundances of most analytes in study samples. Real detection limits of determined elements were obtained by ICP-MS routine analysis with the autoclave preparation of samples. The obtained  $\bar{C}_{\text{ИСП-МС}}$  data, complementing the elemental characteristics of RMs may be employed as the indicative values when analyzing biological materials.*

**Keywords:** plants and fish tissues reference materials, inductively coupled plasma mass-spectrometry, multielement analysis, major and trace elements.

### Authors:

#### E.V. Smirnova

Isotope Geochemistry Laboratory, Geochemistry Institute, SB RAS  
ulitsa Favorskogo, 1a  
Irkutsk, 664033, Russia  
E-mail: smirn@igc.irk.ru

#### O.V. Zarubina

Isotope Geochemistry Laboratory, Geochemistry Institute, SB RAS  
ulitsa Favorskogo, 1a  
Irkutsk, 664033, Russia  
E-mail: zarub@igc.irk.ru

