

Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии

А.А. Зак, Е.В. Шабанова, *И.Е. Васильева

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Российская Федерация, 664033, Иркутск, Фаворского, 1А*

**Адрес для переписки: Васильева Ирина Евгеньевна, E-mail: vasira@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 23 января 2021 г., после доработки – 9 марта 2021 г.

Распространенность щелочных элементов Na, K, Li, Rb и Cs отличается в тысячи раз в природных образцах. Это одна из наиболее важных трудностей одновременного определения пяти щелочных элементов, которые обычно преодолевают, выполняя анализ одних и тех же проб несколькими аналитическими методами или методиками. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии наиболее селективен для определения всех щелочных элементов в широких диапазонах их содержаний. Одновременное определение макро- и микросодержаний одной методикой экономически привлекательно для классификации пород, определения их возраста, реконструкции условий их образования или изменения в геологических процессах. Такие исследования требуют, чтобы полученные результаты анализа были надежны и достоверны. Благодаря использованию современного оборудования, была разработана методика одновременного определения пяти щелочных элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии. В настоящем исследовании оценены точность и правильность результатов разработанной методики. Особенности методики являются получение и анализ высокосолевого раствора геохимических проб, использование низкотемпературного пропан-бутанового пламени для определения всех щелочных металлов, применение многоканальной фотоэлектрической регистрации спектров. Специфическая обработка данных обеспечивает учет спектрального фона и минимизацию матричных и спектральных помех при градуировке по стандартным образцам разнообразного состава и генезиса. Диапазоны определения содержаний щелочных элементов в природных и техногенных средах расширены за счет улучшения их пределов обнаружения и использования нескольких аналитических линий на верхних границах определения Na, K и Rb. Сравнение результатов ПАЭС методики с результатами, полученными по методикам рентгенофлуоресцентной и масс-спектрометрии, а также методами стандартных добавок и разбавления, продемонстрировало их точность и правильность, удовлетворяющую требованиям геолого-геохимических исследований.

Ключевые слова: щелочные элементы, геохимические образцы, пламенная атомно-эмиссионная спектроскопия, стандартные образцы состава, точность и правильность результатов анализа.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 1, pp. 6-19

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.1.004

Results accuracy of the simultaneous Na, K, Li, Rb and Cs determination in geochemical objects using the Flame Atomic Emission Spectrometry

Anna A. Zak, Elena V. Shabanova, *Irina E. Vasil'eva

Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A, Favorsky st., Irkutsk 664033, Russian Federation

**Corresponding author: Irina E. Vasil'eva, E-mail: vasira@igc.irk.ru*

Submitted 23 January 2021, received in revised form 09 March 2021

One of the most important challenges in the simultaneous determination of the five alkaline elements is that their abundance differs thousands of times in natural samples. Therefore, usually the analysis of the same samples is performed using several analytical methods or techniques. An atomic emission spectrometry is the most selective method for the determination of alkaline elements in wide ranges of their contents. The reliable and correct simultaneous determination of major and trace elements contents by one method is economically attractive for classifying rocks, reconstructing the conditions of their formation, etc. The atomic emission spectrometry technique of the simultaneous determination of the five alkaline elements was developed with the use of the modern equipment. The accuracy and trueness of the developed technique results were evaluated in the current study. The technique features were the preparation and the analysis of the high-salt solutions of the geochemical samples, and the use of a low-temperature propane-butane flame and multichannel photoelectric recording of the spectra for the simultaneous determination of alkali metals contents. A specific data processing ensured accounting for the spectral background and minimizing the interferences when calibrating by CRMs with various compositions and genesis. The determined concentrations ranges of alkaline elements in natural and man-made environments had been expanded by improving the detection limits and using several analytical lines of Na, K and Rb with different spectral features. FAES results were compared with the results of XRF, ICP-MS, the standard addition and dilution methods, and its accuracy and trueness were found to be satisfactory for the requirements of geological and geochemical studies.

Key words: alkali elements, geochemical objects, flame atomic emission spectrometry, certified reference materials, accuracy and trueness of analysis results.

ВВЕДЕНИЕ

При геохимических исследованиях информация о содержании щелочных элементов (ЩЭ) в горных породах, рыхлых и донных отложениях, почвах, золе углей и растений позволяет проводить петрохимическую типизацию объектов, характеризовать условия и время их образования, устанавливать возможные источники загрязнения окружающей среды [1-4]. Несмотря на схожее строение атомов ЩЭ (один электрон на внешней *s*-орбитали), их распространённость в природных образцах отличается в тысячи раз: Na, K – 2.5; Li 0.0032, Rb 0.015; Cs 0.00037 % мас. [5], что затрудняет одновременное определение макро- и микросодержаний. Поэтому в геологических образцах ЩЭ определяют аналитическими методами (методиками) с разными пределами обнаружения и концентрационными диапазонами, а также различными физическими принципами. Например, атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с разными источниками возбуждения атомов: пламя (ПАЭС) [6-9] и индуктивно связанная плазма (АЭС-ИСП) [10-12]; пламенная и электро-термическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ПААС, ЭТ-ААС) [13-15], рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС) [16-18], масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [12, 19, 20], инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) [16] и другие. Нередко одну пробу анализируют несколькими методами.

Привлекательность ПАЭС при определении ЩЭ в геологических образцах обусловлена его высокой селективностью, хотя большинство существующих ПАЭС методик являются одноэлементными [21-23] и часто требуют разбавления или буферирования градуировочных и анализируемых растворов. Поэтому расширение круга элементов, одновременно определяемых конкретной методикой, является актуальной задачей в геоанализе. Современные спектрометры, например, «Колибри-2» (ООО «ВМК-

Оптоэлектроника», Россия) с многоканальной фотоэлектрической регистрацией обеспечивают одновременную запись спектрального диапазона, в котором находятся аналитические линии всех щелочных элементов и надёжное измерение интенсивности всех спектральных линий и фона в их окрестностях [24, 25]. Ранее были изучены и рекомендованы операционные условия измерения и обработки спектров [7, 8], отмечено, что улучшение точности результатов достигается вычислением оптимальных аналитических параметров (ОАП) для каждой спектральной линии. Для этого с помощью программы «АТОМ» выбирают такое сочетание вариантов расчёта интенсивности линий и способа задания спектрального фона в её окрестности, которое наиболее полно учитывает матричные влияния и спектральные помехи [26]. В работе [9] предложены условия химической пробоподготовки порошковых геохимических образцов, снижающие анионные эффекты, а в [7, 8] показано, что градуировка по стандартным образцам природных и техногенных сред разнообразного состава и генезиса в значительной степени компенсирует матричные влияния порообразующих и макроэлементов на аналитические сигналы ЩЭ. Чтобы рекомендовать разработанную методику для широкого применения, требуется охарактеризовать качество результатов в интервалах определяемых содержаний ЩЭ в соответствии с общепринятыми нормативными документами [27-32]. Поэтому цель исследования заключалась в оценке правильности и точности результатов анализа, получаемых ПАЭС методикой одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в разнообразных по составу геохимических объектах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработанная ПАЭС методика одновременного определения пяти ЩЭ включает однотипную химическую пробоподготовку градуировочных и

Таблица 1

Table 1

Содержания щелочных и некоторых породообразующих элементов в ГСО для градуирования методики и контроля качества результатов анализа

Contents of alkaline and some rock-forming elements in CRMs for the calibration and quality control of the analysis results

Тип	СО		Na	K	Ca	Mg		Fe	Mn	Al	Li	Rb	Cs
	Номер	Индекс				% мас.							
Горные породы	8871-2007	ГБП-1	2.64 ± 0.06	1.87 ± 0.09	2.04 ± 0.04	1.56 ± 0.04	4.24 ± 0.01	0.0534 ± 0.0039	8.42 ± 0.08	21 ± 3	55 ± 5	0.3 ± 0.1	
	4318-88	ДВБ	2.73 ± 0.04	1.74 ± 0.03	4.68 ± 0.06	2.44 ± 0.04	6.02 ± 0.06	0.116 ± 0.004	8.70 ± 0.10	10 ± 2	37 ± 2	2 ± 1	
	4322-88	ДВГ	2.83 ± 0.04	2.76 ± 0.05	0.54 ± 0.04	0.04 ± 0.01	1.40 ± 0.02	0.062 ± 0.002	8.10 ± 0.10	3300 ± 200	1500 ± 100	40 ± 10	
	4320-88	ДВД	2.22 ± 0.04	1.97 ± 0.03	3.41 ± 0.04	1.28 ± 0.02	4.72 ± 0.03	0.147 ± 0.004	8.30 ± 0.10	33 ± 4	130 ± 10	60 ± 10	
	4317-88	ДВМ	0.13 ± 0.01	0.087 ± 0.004	3.21 ± 0.04	18.1 ± 0.1	8.78 ± 0.06	0.132 ± 0.004	2.41 ± 0.03	9 ± 2	12 ± 2	2 ± 1	
	4321-88	ДВР	2.61 ± 0.04	3.01 ± 0.05	2.07 ± 0.04	0.43 ± 0.02	2.32 ± 0.03	0.043 ± 0.002	8.40 ± 0.10	40 ± 5	200 ± 10	70 ± 10	
	520-84П	СГ-1А	4.05 ± 0.04	3.44 ± 0.05	0.10 ± 0.02	0.033 ± 0.006	1.58 ± 0.04	0.150 ± 0.008	7.32 ± 0.02	390 ± 20	1100 ± 100	12 ± 1	
	8670-2005	СГД-2А	2.02 ± 0.52	2.57 ± 0.09	7.63 ± 0.10	4.09 ± 0.05	7.93 ± 0.08	0.130 ± 0.006	7.90 ± 0.09	12 ± 2	80 ± 10	3.3 ± 0.5	
	4233-88	СДУ-1	0.026 ± 0.004	0.0083 ± 0.0008	1.09 ± 0.05	25.1 ± 0.2	6.24 ± 0.05	0.100 ± 0.008	0.51 ± 0.04	2.0 ± 0.3	н/д ²	н/д	
	813-89П	СИ-1	0.030 ± 0.004	0.28 ± 0.01	21.1 ± 0.1	12.5 ± 0.2	0.33 ± 0.03	0.040 ± 0.004	0.23 ± 0.05	2.5 ³	5 ± 1	н/д	
	3193-85	СИ-2	0.36 ± 0.04	0.41 ± 0.01	27.5 ± 0.1	3.62 ± 0.10	1.74 ± 0.06	0.220 ± 0.015	0.99 ± 0.04	н/д	15 ± 2	0.7	
	3192-85	СИ-3	1.03 ± 0.04	2.27 ± 0.03	15.3 ± 0.1	7.71 ± 0.13	2.23 ± 0.10	0.220 ± 0.008	2.94 ± 0.06	40 ± 20	57 ± 5	н/д	
	1345-78	СНС-2	7.38 ± 0.07	4.90 ± 0.04	1.0 ± 0.1	0.29 ± 0.01	3.35 ± 0.05	0.170 ± 0.008	11.07 ± 0.04	31 ± 2	170 ± 10	2	
	3191-85	ССП-1	0.059 ± 0.010	2.96 ± 0.03	0.064 ± 0.014	1.51 ± 0.02	5.32 ± 0.07	0.100 ± 0.008	8.84 ± 0.11	60	150 ± 10	7	
	10171-2012	ССН-1	0.88 ± 0.06	14.9 ± 0.2	0.35 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.94 ± 0.02	0.0070 ± 0.0006	11.9 ± 0.2	4.0 ± 0.3	776 ± 99	20 ± 3	
	3132-85	СГХ-1	0.39 ± 0.01	1.88 ± 0.01	5.54 ± 0.01	3.64 ± 0.01	4.14 ± 0.01	0.230 ± 0.008	5.01 ± 0.01	96 ± 4	61 ± 3	4 ± 1	
	3483-86	СГХМ-1	0.65 ± 0.034	2.46 ± 0.06	5.03 ± 0.14	3.49 ± 0.06	3.23 ± 0.04	0.057 ± 0.002	6.14 ± 0.07	100 ± 10	90 ± 10	н/д	
3486-86	СГХМ-4	1.24 ± 0.04	1.84 ± 0.03	0.37 ± 0.03	0.29 ± 0.02	3.67 ± 0.05	0.081 ± 0.008	5.97 ± 0.06	150 ± 10	190 ± 30	17 ± 4		
5372-90	СДО-9	2.6 ± 0.05	2.32 ± 0.04	2.17 ± 0.04	1.91 ± 0.07	6.46 ± 0.07	1.37	8.45 ± 0.14	13 ± 3	90 ± 2	5		
7126-94	БИП-1	1.45 ± 0.05	1.83 ± 0.07	1.32 ± 0.06	1.20 ± 0.04	4.91 ± 0.10	0.310 ± 0.015	7.18 ± 0.07	37 ± 4	93 ± 5	6 ± 1		
7176-95	БИП-2	2.31 ± 0.07	1.25 ± 0.04	5.06 ± 0.15	1.87 ± 0.07	3.77 ± 0.08	0.093 ± 0.008	7.52 ± 0.12	8.5 ± 1.6	39 ± 1	н/д		
5359-90	СП-1	0.59 ± 0.02	1.90 ± 0.10	1.2 ± 0.1	0.61 ± 0.02	2.67 ± 0.04	0.060 ± 0.002	5.48 ± 0.04	25 ± 6	84 ± 7	н/д		
5360	СП-2	0.85 ± 0.04	2.05 ± 0.04	0.58 ± 0.03	0.46 ± 0.01	2.09 ± 0.04	0.0542 ± 0.0015	5.06 ± 0.03	16	72	2.3		
5358	СП-3	0.86 ± 0.04	2.08 ± 0.01	2.04 ± 0.04	1.17 ± 0.02	3.44 ± 0.03	0.0712 ± 0.0015	6.67 ± 0.04	24 ± 7	85	5		
2507	СЧТ-1	0.60 ± 0.01	2.01 ± 0.03	1.14 ± 0.04	0.57 ± 0.02	2.44 ± 0.04	0.0611 ± 0.0015	5.19 ± 0.07	23 ± 3	88	4		
2498-83	СДПС-1	0.38 ± 0.02	1.02 ± 0.03	0.19 ± 0.02	0.08 ± 0.03	0.69 ± 0.04	0.0085 ± 0.0007	1.78 ± 0.06	3.5 ± 0.8	32	1.6		
2501-83	СКР-1	0.11 ± 0.02	0.81 ± 0.03	0.12 ± 0.03	0.55 ± 0.03	5.50 ± 0.06	0.040 ± 0.002	9.0 ± 0.1	50 ± 10	80	9		
2504-83	ССК-1	1.22 ± 0.04	1.73 ± 0.03	8.19 ± 0.07	1.79 ± 0.05	3.22 ± 0.04	0.069 ± 0.002	6.07 ± 0.07	32 ± 7	81	5		
7177-95	ЗУА-1	0.10 ± 0.01	0.49 ± 0.02	3.49 ± 0.14	0.89 ± 0.05	3.83 ± 0.08	0.046 ± 0.003	14.33 ± 0.17	96 ± 9	22 ± 3	3.3		
7125-94	ЗУК-1	0.16 ± 0.02	0.42 ± 0.02	14.93 ± 0.15	4.02 ± 0.07	4.40 ± 0.06	0.073 ± 0.004	3.59 ± 0.07	32 ± 4	15 ± 2	1.1		
9237-2008	ЗУК-2	0.50 ± 0.04	0.30 ± 0.02	31.0 ± 0.4	3.30 ± 0.12	3.60 ± 0.07	0.170 ± 0.008	5.10 ± 0.11	9	13 ± 3	1.2		

Примечание: ¹ – жирным шрифтом выделены градуировочные образцы; ² – нет данных; ³ – курсивом выделены ориентировочные содержания.

исследуемых геохимических образцов для получения растворов, регистрацию их спектров, измерение аналитических сигналов на линиях Na, K, Li, Rb и Cs, построение градуировочных зависимостей и вычисление содержаний аналитов [9]. Методика предназначена для анализа горных пород разнообразного состава и генезиса, рыхлых и донных отложений, почв и золы энергетических углей, аэрозольный перенос последних является причиной загрязнения природных территорий. В табл. 1 перечислены некоторые государственные стандартные образцы (ГСО) природных и техногенных сред (производители ИГХ СО РАН [33] и НИИПФ при ИГУ [34]), которые использовали для градуировки методики, а также зашифровывали и анализировали в партиях с рядовыми пробами для оценки прецизионности и точности результатов.

Для подготовки порошковых проб к измерению используют открытое кислотное разложение [9]. 200 мг исследуемого образца отбирают в стеклоуглеродные чашки, приливают 5 мл HClO_4 (х.ч.) и 15 мл HF (ос.ч.). Полученные смеси нагревают и упаривают до влажных солей. Затем сухой остаток смачивают 5 мл дистиллированной воды и повторно нагревают для отгонки остатка кислот. Процедуру отгонки повторяют трижды до прекращения выделения белых паров. Полученные влажные соли растворяют в 5 мл 0.6 M HCl (ос.ч.) и количественно переносят в полипропиленовые мерные колбы на 50 мл с доведением объём раствора до метки дистиллированной водой (сопротивление $2.8 \cdot 10^{-4}$ Ом/м). Для контроля и исключения методических погрешностей с каждой партией проб готовили три контрольных опыта. Минерализация полученных растворов образцов в зависимости от содержания кремния изменяется для разных типов геохимических объектов в среднем от 0.2 до 2 г/л, при концентрации фоновой хлористоводородной кислоты – 0.06 M. Такая пробоподготовка обеспечивает стабильность приготовленных растворов градуировочных и исследуемых образцов, возможность их хранения и применения в течение 6-7 месяцев [8, 9].

ПАЭС методика реализована на современном спектрометре «Колибри-2» с многоканальным фотозлектрическим детектором излучения МАЭС под управлением программы «АТОМ» [25]. Применяли трёхщелевую горелку от спектрометра Perkin-Elmer модель 303 в качестве атомизатора и пламя смеси газов пропан-бутан-воздух. Технические характеристики спектрометра и операционные условия получения и регистрации спектров даны в табл. 2. Перед началом измерений оборудование включали согласно инструкции по эксплуатации спектрометра, прогревали около 20 минут, проводили стабилизацию пламени горелки-атомизатора в течение 10-15 минут и промывку системы ввода образцов дистиллированной водой.

Низкотемпературное пропан-бутан-воздушное пламя обеспечивает селективное возбуждение

атомов щелочных элементов при их ионизации не более 10 % [6]. Высокая минерализация приготовленных описанным выше способом растворов и одновременная запись широкого спектрального диапазона, дают возможность регистрировать аналитические сигналы ЩЭ на линиях с разной энергией возбуждения, что расширяет диапазон определяемых содержаний без дополнительного разбавления рабочих растворов.

Обработка спектров в программе «АТОМ» включала поиск каждой спектральной линии и вычисление их ОАП, построение градуировок для каждой линии аналита и вычисление содержаний ЩЭ в изучаемых образцах [7, 8]. В табл. 3 для каждой линии ЩЭ указаны способы расчёта ОАП. Операционные условия, использованные для получения, регистрации и обработки эмиссионных спектров (табл. 2 и 3), обеспечили максимальную величину аналитических сигналов ЩЭ при минимальном относительном среднеквадратичном отклонении в параллельных измерениях, т.е. выполнение условий оптимальности АП [26].

Градуировку выполняли, используя растворы десяти сертифицированных стандартных образцов (ГСО) разнообразного состава и генезиса (табл. 1, выделены жирным шрифтом), таких как: магматические (СДУ-1, ССн-1, ДВМ, ДВР, ДВГ, СНС-2), осадочные и метаморфические (СИ-1, ССЛ-1) горные породы, почвы (СГХМ-4, СП-1). Таким образом, диапазоны содержаний аналитов в градуировках составили (% мас.): Na 0.02 – 7.4; K 0.008 – 15; Li 0.0002 – 0.33; Rb 0.0005 – 0.15 и Cs 0.0002 – 0.007, а содержания петрогенных элементов варьировали в десятки и сотни раз (% мас.): Ca 0.05 – 27; Mg 0.03 – 25; Al 0.2 – 14; Fe 0.3 – 8.8; Mn 0.04 – 1.4. Градуировочные

Таблица 2

Некоторые технические параметры спектрометра «Колибри-2» и операционные условия получения и регистрации спектров

Table 2

Some technical parameters of the «Kolibri-2» spectrometer and operating conditions of obtaining and recording spectra

Дифракционная решетка, штр./мм	600	
Фотодиодная линейка МАЭС	1	
Базовая экспозиция МАЭС, мс	10	
Число диодов (каналов регистрации), шт.	2580	
Рабочий порядок спектра	Первый	
Рабочий спектральный диапазон, нм	390 – 860	
Спектральное разрешение, нм	0.4	
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	16	
Давление газов в системе, кг/см ²	пропан-бутан	0.49
	воздух	2.1
Скорость подачи раствора, мл/мин	4.5	
Время стабилизации пламени, с	10	
Полная экспозиция спектра, с	10	
Количество параллельных измерений, шт.	3	

Таблица 3

Аналитические линии ЩЭ, условия вычисления их ОАП и пределы обнаружения разработанной методики ПАЭС

Table 3

Analytical lines, conditions for calculating the analytical parameters and the detection limits of alkaline elements using the developed technique

Ана-лит	Длина волны, нм	Энергия возбуждения, эВ	Потенциал ионизации, эВ	Условия вычисления ОАП			Предел обнаружения, % мас.	
				Поиск границ линии		Способ вычисления фона		Число диодов при интегральном вычислении интенсивности ¹ , шт.
				Способ	Число диодов от центра линии, шт.			
Na	589.995 I	2.10	5.14	МЗП ²	20	Слева	3	0.0015
	589.5924 I	2.11		МЗП	45	ПМП ³	3	0.0025
	819.4790 I	3.61		МЗП	5	ПМП	2	0.75
K	766.490 I	1.61	4.34	МЗП	25	Слева	6	0.0003
	769.896 I	1.62		МЗП	25	Справа	6	0.0008
	404.4142 I	3.06		МЗП	5	ПМП	2	1.0
Li	670.776 I	1.85	5.39	МЗП	10	ПМП	1	0.00005
Rb	780.0268 I	1.59	4.18	МИФ ⁴	10	ПМП	3	0.0002
	794.7603 I	1.56		МИФ	10	ПМП	3	0.0004
Cs	852.113 I	1.46	3.89	МЗП	10	ПМП	1	0.00025

Примечание: ¹ – Центр каждой линии найден в полуавтоматическом режиме в окрестности двух диодов; ² – МЗП – минимум в зоне поиска; ³ – ПМП – под максимумом пика; ⁴ – МИФ – минимум интенсивности фона.

зависимости, построенные в билогарифмических координатах по эмпирической формуле Ломакина-Шайбе, аппроксимированы методом наименьших квадратов второй степени для линий Na I 588 и 589 нм и K I 766 и 769 нм; первой степени – для остальных линий. Угол наклона линейных градуировок близок к 45°, что свидетельствует об удовлетворительном учёте процессов атомизации в пламени [7, 8]. Нижние границы диапазонов определяемых содержаний всех ЩЭ были заданы на 10 % меньше минимальной концентрации ГСО из градуировок. Для всех градуировочных зависимостей погрешность предсказания при обучении – среднеквадратичное отклонение (СКО) градуировки – не превышала 5 %. Содержание Na, K и Rb в исследуемых образцах вычисляли как среднее арифметическое результатов определения на нескольких аналитических линиях.

Предел обнаружения – «наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества или материала объекта аналитического контроля с заданной доверительной вероятностью» [28] – обычно оценивают по формуле $L = K\sigma$, где σ – средняя квадратичная погрешность определения содержания элемента на уровне фона (контрольного опыта), K – коэффициент, соответствующий заданной доверительной вероятности. Если результаты анализа подчиняются нормальному распределению, то для доверительной вероятности 99.97 рекомендовали $K = 3$. Однако на пределе обнаружения распределение погрешности измерения в большинстве случаев не подчиняется нормальному закону, и доверительная вероятность соответствует 90 % (по Чебышову) [36]. Главными факторами, влияющими на величину предела обнаружения, являются метрологические параметры

используемого оборудования и вещественный состав проб.

Расчетные пределы обнаружения PrO каждого ЩЭ для разработанной методики вычисляли по формуле из [35]:

$$PrO = 3 \times C_{амм} \times \left(\frac{\sigma \times \sqrt{n}}{OAP} \right), \quad (1)$$

где $C_{амм}$ – опорное значение содержания аналита в стандартном образце с минимальным содержанием, который использован для построения градуировки, σ – стандартное отклонение интенсивности фона под аналитической линией, вычисленное для числа спектров $n=6$, ОАП – значение оптимального аналитического параметра линии аналита в спектре стандартного образца с его минимальным содержанием. Формула используется для расчета при многоканальной регистрации аналитических сигналов, но не является общепринятой и не приводится в нормативных документах.

В геоанализе традиционно используют несколько понятий для описания минимальной концентрации определяемого аналита с использованием конкретной методики [28]: предел обнаружения, предел определения и нижняя граница диапазона определяемых содержаний («минимальное значение содержания аналита в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля, которое может быть определено по данной методике анализа вещества или материала» [28]). Эти величины сравнивают с распространенностью (кларковым содержанием) аналита в одной из оболочек Земли (литосфера, вода, воздуха и т.д.), которая указана в назначении аналитической методики. В методиках указывают

предел определения как значение, соответствующее 3-10 пределам обнаружения, где распределение погрешности измерения не противоречит нормальному закону при доверительной вероятности 95 %. Если в прописи конкретной методики указаны разные варианты составов анализируемых объектов, то нижняя граница диапазона определяемого содержания аналита является усредненной экспериментальной характеристикой минимального определяемого содержания. Для рассматриваемой методики объектами аналитического контроля являются горные породы разнообразного состава (кислого, щелочного кислого, среднего, основного и ультраосновного), разные типы почв и золы углей и т.д. Усредненное значение, которое указано в методике как нижняя граница диапазона определяемых содержаний, отражает высокий уровень неопределенности составов матриц анализируемых проб. Таким образом, значение предела обнаружения оказывается меньше или равно нижней границе диапазона определяемых содержаний аналита. Если предел обнаружения удастся снизить за счет аппаратных и методических приемов, то диапазон определяемых содержаний аналита расширится.

Оценка качества результатов определения ЩЭ в зашифрованных СО из табл. 1 выполнена согласно требованиям нормативной документации [29-32]. Несмотря на то, что ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [27] занимает более высокую ступеньку в иерархии нормативных документов по сравнению с отраслевыми стандартами и рекомендациями по метрологической стандартизации и «может применяться для оценки точности выполнения измерений состава и свойств широкой номенклатуры материалов» [27, с. IV]. Однако в области геоанализа (рассматриваемая методика разработана для анализа геохимических объектов) именно основанные на ГОСТах ОСТы и РМГ [29-32] устанавливают порядок проведения и контроля качества аналитических работ, имеют первостепенное значение и определяют применимость аналитических методик на практике в зависимости от категории точности результатов лабораторного анализа. Поэтому показатели качества (точность и правильность) результатов анализа, полученных по разработанной ПАЭС методике, рассчитаны в соответствии с ними.

Правильность (степень близости среднего значения результата измерений к истинному/опорному значению, т.е. статистически незначимая систематическая погрешность) и точность (близость к нулю погрешности результата измерений, т.е. статистически незначимая случайная погрешность при условии, что систематическая погрешность тоже статистически незначима) результатов измерений оценивали с помощью анализа зашифрованных стандартных образцов, методом добавок и разбавления, а также сравнением результатов определения ЩЭ независимыми методиками, использующими разные физико-химические принципы [27, 29-32].

Преимущество способов [27, 30] заключается в возможности использовать для контроля точности не только ГСО, но и рядовые пробы. Результаты, полученные по разработанной ПАЭС методике, сравнивали с результатами, полученными методиками РФС [18] и МС-ИСП [19].

Статистические гипотезы о правильности и точности результатов анализа проверяли при доверительной вероятности $P = 95\%$ для СО, охватывающих весь диапазон определяемых содержаний аналитов (табл. 1). Правильность результатов анализа оценивали с помощью критерия Стьюдента [30]. Его использование является статистически обоснованным, если выборка данных включает не менее 15-20 независимых измерений, что для большинства проводимых экспериментов нередко нереально выполнить. Фактические значения систематической составляющей абсолютной погрешности результатов контрольных измерений, выраженные через среднее арифметическое отклонение результатов от опорных значений в СО, сопоставляли с табличными значениями критерия (двухсторонний, уровень значимости $\alpha = 0.025$, число степеней свободы $f = N - 1$)

$$t_{расч} = \frac{|\bar{d}| \times \sqrt{N}}{\tilde{\sigma}_d}, \quad (2)$$

где $\bar{d} = \frac{\sum_{j=1}^k \bar{d}_j}{k}$ (k – количество образцов) при $\bar{d}_j = \frac{\sum_{i=1}^n (c_{ij} / c_j^{amm} - 1) \times 100}{n}$, c_{ij} – i -ый результат измерения аналита в j -ом СО ($i = \overline{1, n}$; $j = \overline{1, k}$), c_j^{amm} – опорное значение содержания аналита в j -ом СО, n – число повторных измерений j -ого СО, N – общее число всех измерений аналита ($n \times k$), $\tilde{\sigma}_d$ – среднее квадратичное отклонение единичных \bar{d}_j [30]. Статистическую значимость систематических расхождений между результатами, полученными с помощью градуировок и по методу добавок, также оценивали с помощью критерия Стьюдента. Для этого рассчитывали разницу средних значений, вычисленных по градуировочной зависимости ($\bar{C}_{ГЗ}$) и по методу добавок ($\bar{C}_{МД}$), а также среднеквадратичное отклонение в двух выборках ($s_{ГЗ}$ и $s_{МД}$, для градуировочного графика и метода добавок, соответственно), t -критерий вычисляли по формуле:

$$t_{расч} = \frac{\bar{C}_{ГЗ} - \bar{C}_{МД}}{\sqrt{s_{ГЗ}^2 + s_{МД}^2}}. \quad (3)$$

Точность ПАЭС результатов оценивали сравнением разности между результатом измерения аналита в СО (C) и его аттестованной характеристикой (C^{amm}) с нормативом оперативного контроля [27]:

$$|K_K| \leq K, \quad (4)$$

где $K_K = C - C^{amm}$, а $K = 0.84 \times \Delta$, при Δ – характеристика погрешности контролируемой ПАЭС методики, рассчитываемая по формуле:

$$\Delta = 1.96 \times 0.01 \times C \times \sigma_{д,р} \quad (5)$$

где $\sigma_{д,р}$ – допустимое среднее квадратичное отклонение относительной погрешности, установленное для методик III категории точности результатов [30]. Формула (4) применялась в случае сравнения результатов от независимых разложений одного и того же образца, за аттестованную характеристику (C^{amm}) принимался основной результат определения аналита ($C^{найдено}$), а вместо C использовали контрольный результат из независимого разложения ($C_k^{найдено}$).

Контроль точности результатов определения ЩЭ для результатов, полученных по способу разбавления, состоял из сравнения норматива контроля точности K_q со значением разности основного результата ($C^{найдено}$) и полученного с учётом коэффициента разбавления (C'), т.е.

$$K_K^I = |q \times C^I - C^{найдено}| \leq K_q, \quad (6)$$

где q – коэффициент разбавления, $K_q = \sqrt{q^2 \times (\Delta_{C^I})^2 + (\Delta_{C^{найдено}})^2}$.

Точность признавали удовлетворительной в случае выполнения неравенств (4 и 6).

Правильность и точность определения ЩЭ при сопоставлении ПАЭС результатов с результатами методик РФС и МС-ИСП оценивали для каждого метода в соответствии с рекомендациями [30]. Для диапазонов определяемых содержаний аналитов ПАЭС методикой, рекомендованных в [7], статистическую значимость систематических расхождений между основными и контрольными результатами оценивали по критерию Стьюдента.

ОБУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пределы обнаружения аналитов ПАЭС методикой (табл. 3), рассчитанные в соответствии с формулой (1), для наиболее интенсивных линий Na, K и Rb, оказались значительно ниже распространенности этих элементов (кларков) в большинстве изучаемых типов геохимических образцов. Пределы обнаружения лития и цезия в таких типах проб, а также рубидия в ультраосновных породах близки с кларковыми содержаниями и нижними границами определяемых содержаний этих аналитов. Правильность и соответствие расчетных значений пределов обнаружения и экспериментально полученных нижних границ диапазонов определяемых содержаний дополнительно контролировали анализом стандартных образцов с низкими содержаниями Li, Rb и Cs разработанной методикой и методом добавок.

Для метода добавок из солей Li_2CO_3 , RbCl, CsCl (ос.ч.) были подготовлены моноэлементные растворы с концентрациями Li, Rb и Cs 1000 мкг/см³. Расчетные добавки составляли от 50 до 150 % от опорного значения (аттестованного или ориентировочного содержания) аналита в СО, а объём аликвоты – от 5 до 30 мкл на 10 мл раствора геохимического образца. Добавка таких объемов не приводила к изменению солевого состава исследуемых растворов. Полученные двумя способами результаты согласуются между собой, а также в большинстве случаев с аттестованными / рекомендованными содержаниями аналитов (табл. 4). Таким образом, надёжное определение ЩЭ разработанной ПАЭС методикой возможно с кларковых содержаний этих элементов в литосфере.

Правильность результатов определения ЩЭ в СО разнообразного состава и генезиса также оценена по результатам анализа ГСО горных пород, почв, рыхлых и донных отложений [33, 34] и демонстрирует отсутствие статистически значимых

Таблица 4

Аттестованные ($A \pm \Delta_A$), найденные по градуировочной зависимости ($C_{ГЗ} \pm \Delta_{ГЗ}$) и методом добавок ($C_{МД} \pm \Delta_{МД}$) содержания лития, рубидия и цезия в ГСО

Table 4

Contents of lithium, rubidium and cesium in CRMs: certified/recommended ($A \pm \Delta_A$), calculated via the Calibration Curve (CC) ($C_{CC} \pm \Delta_{CC}$) and the Standard Addition Method (SAM) ($C_{SAM} \pm \Delta_{SAM}$)

Аналит	ГСО	Содержание аналита, 10 ⁻⁴ % мас.			Число независимых измерений	Критерий Стьюдента	
		$A \pm \Delta_A$	$C_{ГЗ} \pm \Delta_{ГЗ}$	$C_{МД} \pm \Delta_{МД}$		$t_{расч}$	$t_{табл}$
Li	СДУ-1	2.0 ± 0.3	2.3 ± 0.1	2.6 ± 0.4	4	2.40	3.18
	СИ-1	2.5 ¹	2.4 ± 0.4	2.3 ± 0.3	13	0.12	2.18
	СДПС-1	3.5 ± 0.8	3.4 ± 0.2	3.2 ± 0.1	5	2.33	2.78
Rb	СДУ-1	н/д ²	1.9 ± 0.3	1.7 ± 0.4	11	1.00	2.23
Cs	ДВБ	2 ± 1	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.7	10	0.17	2.26
	СДУ-1	н/д	1.9 ± 0.2	1.8 ± 0.7	11	0.46	2.23
	СИ-1	н/д	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.4	9	0.0	2.31
	СДПС-1	1.6	1.9 ± 0.1	1.8 ± 0.2	8	1.11	2.36
	СП-2	2.3	2.1 ± 0.2	2.0 ± 0.4	11	0.32	2.23
	ЗУА-1	3.3	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.6	10	0.02	2.26

Примечание: ¹ – курсивом выделены ориентировочные значения содержаний; ² – нет данных.

Таблица 5

Правильность результатов одновременного определения пяти ЩЭ в рабочих диапазонах содержаний ПАЭС методики (доверительная вероятность 95 %, $n = 7-10$)

Table 5

Trueness of the simultaneous determination results of the five alkaline metals in working concentration ranges by FAES technique (confidence probability 95%, $n = 7-10$)

Аналит	Диапазоны содержаний, % мас.		ГСО горных пород, почв, рыхлых и донных отложений, золы	СКО, % $\tilde{\sigma}_d$	Коэффициент Стьюдента	
	C_{\min}	C_{\max}			$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
Na	0.015	0.074	СДУ-1, СИ-1, ССЛ-1	1.08	1.20	2.26
	0.074	1.5	ДВМ, ССн-1, ЗУА-1 , ЗУК-2 , СКР-1 , СДПС-1 , СП-1 , СП-2 , СП-3 , СЧТ-1 , ССК-1 , СГХМ-4 , СГХ-1 , БИЛ-1			
	1.5	7.4	СГД-2А, ДВБ, ДВГ, СГ-1А, СНС-2, БИЛ-2 , СДО-9			
K	0.008	0.17	СДУ-1, ДВМ	0.44	2.24	2.27
	0.17	0.83	СП-1 , ЗУА-1			
	0.83	4.2	ДВБ, ДВР, ДВД, ДВГ, ССЛ-1, СГ-1А, СДПС-1 , ССК-1 , СП-1 , СГХМ-4 , СГХ-1 , БИЛ-1			
	4.2	17	СНС-2, ССн-1			
Li	0.00023	0.0023	СИ-1, ССн-1, ДВМ, СДПС-1 , БИЛ-2	0.36	0.94	2.27
	0.0023	0.023	СНС-2, ДВР, ССЛ-1, СП-1 , ССК-1 , СГХМ-4 , БИЛ-1			
	0.023	0.46	ДВГ			
Rb	0.00045	0.0045	СИ-1, ДВМ, ДВБ, СДПС-1 , БИЛ-2	0.37	1.83	2.26
	0.0045	0.018	ДВД, ССЛ-1, СНС-2, СП-2 , СКР-1 , ССК-1 , СП-1 , СГХ-1 , СДО-9 , БИЛ-1			
	0.018	0.18	ДВР, ССн-1, СГ-1А, ДВГ, СГХМ-4			
Cs	0.0002	0.001	ДВБ, ДВМ, ССЛ-1	1.02	2.02	2.28
	0.001	0.002	СГ-1А, ССн-1			
	0.002	0.007	ДВГ, ДВД, ДВР			

Примечание. ¹ – горные породы – обычный шрифт; ² – почвы – курсив; ³ – осадки – жирный шрифт, ⁴ – зола – жирный курсив.

Таблица 6

Оценка точности измерения содержания ЩЭ в образцах полиметаллической руды

Table 6

Accuracy evaluation of the alkaline elements content measurements in polymetallic ore samples

Аналит	Шифр пробы	Результат определения, % мас.			Результат контрольной процедуры					
		$C_{\text{найденно}}$	$C_{\text{найденно}}$	C^1	Независимые разложения			Метод разбавления		
					K_K	K	Заключение	K'_K	K'_q	Заключение
Na	СО 91-2019	0.65	0.65	0.7	0	0.13	удовлетворяет	0.05	0.36	удовлетворяет
	СО 94-2019	0.037	0.039	0.03	0.002	0.015	удовлетворяет	0.007	0.04	удовлетворяет
K	СО 91-2019	3.65	3.68	3.31	0.03	0.48	удовлетворяет	0.34	1.17	удовлетворяет
	СО 94-2019	3.12	3.11	2.95	0.01	0.41	удовлетворяет	0.17	1.06	удовлетворяет
Li	СО 91-2019	0.0006	0.0005	0.0005	0.0001	0.0003	удовлетворяет	0.0001	0.0008	удовлетворяет
	СО 94-2019	0.0009	0.0008	0.0009	0.0001	0.0004	удовлетворяет	0	0.0011	удовлетворяет
Rb	СО 91-2019	0.0133	0.0131	0.0122	0.0002	0.0066	удовлетворяет	0.0011	0.009	удовлетворяет
	СО 94-2019	0.0142	0.0141	0.0138	0.0001	0.007	удовлетворяет	0.0004	0.01	удовлетворяет
Cs	СО 91-2019	0.001	0.0011	0.0012	0.0001	0.0005	удовлетворяет	0.0002	0.0007	удовлетворяет
	СО 94-2019	0.0009	0.0008	0.0011	0.0001	0.0004	удовлетворяет	0.0002	0.00045	удовлетворяет

систематических погрешностей в широких диапазонах содержаний аналитов (табл. 5).

Разработанная методика также была применена для анализа рудных объектов. Оценка

точности результатов ПАЭС методики выполнена при анализе образцов полиметаллической руды месторождения «Кызылтау» (Казахстан) – кандидатов в сертифицированные стандартные образцы.

Таблица 7

Сравнение сертифицированного и найденного ПАЭС методикой содержания щелочных металлов (% мас.) в сертифицированном стандартном образце урановой руды CGL 503 [37]

Table 7

Comparison of certified and detected, using the FAES method, of the alkali metal contents (% wt.) in the certified reference material of uranium ore CGL 503 [37]

Элемент	Аттестованное содержание и неопределенность при $P=0.95$	ПАЭС	Результат контрольной процедуры		
		Среднее значение и доверительный интервал при $P=0.95, n = 4$	K_k	K	$ K_k \leq K$
		% мас.			
Na	1.48 ± 0.06 *	1.42 ± 0.18	0.06	0.23	удовлетворяет
K	3.22 ± 0.12 *	3.22 ± 0.42	0	0.42	удовлетворяет
Cs	0.00122 ± 0.00022	0.00114 ± 0.00057	0.00008	0.001	удовлетворяет
Li	0.00413	0.0040 ± 0.0017	0.00016	0.002	удовлетворяет
Rb	0.0234 ± 0.0023	0.0242 ± 0.0056	0.0008	0.01	удовлетворяет

Примечание. * – аттестованные метрологические характеристики содержания элемента (среднее значение и неопределенность) пересчитаны из оксидов.

Три результата определения щелочных металлов в образцах полиметаллической руды (табл. 6) были выполнены ПАЭС методикой: $C_{\text{найденно}}$ – основной и C_k – контрольный результат из независимых разложений; C' – результат, полученный после двукратного разбавления основного раствора. Сопоставление результатов проведено в соответствии с формулами (4)–(6). Найденные содержания аналитов в образцах хорошо согласуются между собой. Селективность методики определения ЩЭ при удовлетворительной точности результатов подтверждена применением метода разбавления, при котором матричные и спектральные помехи в пробах с рудными содержаниями полиметаллов минимизированы.

Методику одновременного определения ЩЭ в геохимических образцах применили в проекте по аттестации стандартного образца урановой руды CGL 503 [37], разработанного Центральной геологической лабораторией Монголии (табл. 7). Результаты определения ЩЭ рассчитаны как среднее из четырёх измерений растворов образца урановой руды, приготовленных независимо друг от друга. Для всех полученных содержаний аналитов выполняется условие неравенства (4). Результаты определения ЩЭ в образце урановой руды согласуются с аттестованными значениями, полученными в межлабораторном эксперименте с применением методов, основанных на разных физических и химических принципах: для Na – ААС, АЭС-ИСП, ИНАА и РФС; K – ААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП и РФС; Cs – ААС, ИНАА, МС-ИСП и РФС; Rb – ИНАА, МС-ИСП и РФС. Аттестовать содержание лития не удалось, т.к. методиками МС-ИСП и РФС литий не определяли. Фактически, разработанная методика верифицирована для анализа рудных проб, что расширяет сферу её применения.

Для оценки правильности определения ЩЭ разработанной ПАЭС методикой были сопоставлены

результаты анализа зашифрованных стандартных образцов разнообразного состава, выполненные с использованием методик РФС и МС-ИСП. СО были включены в партии рядовых проб (табл. 8). В случае, если независимые измерения были единичными, приписанный доверительный интервал соответствовал нормативу, указанному в прописи методики. Доверительные интервалы результатов определения, превышающие 30 % отн., отмечены в табл. 8 жирным шрифтом. Ячейки таблицы, отмеченные серым цветом, указывают, что рассчитанные значения относительной систематической погрешности (ОСП) результатов ЩЭ оказались более 30 %.

Методикой РФС определены только K и Na. Определения натрия выполнены только в семи ГСО, так как предел определения составляет 0.2 % мас. [18]. Сравнение результатов определения Na и K методиками ПАЭС и РФС указывают на отсутствие статистически значимых расхождений для всех СО.

ПАЭС и МС-ИСП методиками найдены натрий, калий, литий, рубидий и цезий. Возможности определения этими методиками кларковых содержаний Li, Rb и Cs сопоставимы (табл. 4), но пределы обнаружения МС-ИСП методикой ниже. Однако методику МС-ИСП характеризует наибольшее число результатов ЩЭ с максимальными величинами доверительных интервалов, при сопоставимом числе результатов, ОСП которых более 30 % (табл. 8). По критерию знаков [29] найденные содержания ЩЭ всеми методиками в основном удовлетворительно сопоставимы между собой и с аттестованными значениями. Статистическую значимость систематических расхождений результатов контрольных измерений выполнить с помощью критерия Стьюдента не представлялось возможным из-за недостаточного числа измерений в выборках, характеризующих интервалы содержаний каждого аналита.

На рис. 1-5 представлены индивидуальные результаты определения ЩЭ и их ОСП, получен-

Таблица 8

Table 8

Результаты определения щелочных элементов ($C \pm \Delta_C$) методами ПАЭС, РФС и МС-ИСП в зашифрованных ГСО ($N=1-3$)

Alkaline elements determination results ($C \pm \Delta_C$) using FAES, XRF, and ICP-MS methods in the encrypted CRMs ($N=1-3$)

Зашифрованные ГСО	Na			K			Li			Rb			Cs		
	ПАЭС	РФС	МС-ИСП	ПАЭС	РФС	МС-ИСП	ПАЭС	МС-ИСП	ПАЭС	МС-ИСП	ПАЭС	МС-ИСП	ПАЭС	МС-ИСП	ПАЭС
Горные породы	$C \pm \Delta_C$														
ГБП-1	2.65±0.21	2.47±0.20	3.04±0.18	1.83±0.15	1.82±0.15	2.32±0.32	21±6	24±5	61±13	63±28	< 2	0.37±0.11			
ДВГ	2.86±0.23	2.90±0.23	3.18±0.19	2.77±0.22	2.67±0.21	3.20±0.45	3100±200	3335±334	1490±80	1760±420	40±4	40±12			
СДУ-1	0.028±0.008	< 0.2	0.031±0.007	0.008±0.002	0.010±0.003	0.010±0.004 ¹	3±1 ²	4.0±0.9	< 2	0.2±0.1	< 2	0.05±0.02			
СИ-1	0.029±0.008	< 0.2	0.023±0.005	0.28±0.04	0.29±0.05	0.36±0.05	2±1	6.0±1.3	5±2	5±2	< 2	0.05±0.02			
СИ-3	1.07±0.04	1.03±0.10	1.19±0.17	2.34±0.05	2.28±0.18	2.88±0.4	40±2	54±12	64±3	66±29	< 2	0.9±0.3			
СНС-2	7.80±0.13	7.17±0.3	8.4±0.5	4.94±0.10	4.84±0.26	5.89±0.35	32±1	36±8	183±4	180±40	2±1	2.1±0.7			
ССЛ-1	0.059±0.030	< 0.2	0.36±0.08	2.98±0.08	2.91±0.23	3.63±0.51	64±3	71±16	150±6	160±40	8±1	6.8±2.1			
ССн-1	0.85±0.01	0.83±0.08	0.99±0.14	15.0±0.3	14.8±0.5	15.1±0.9	4.1±0.3	5±1	786±12	920±220	22±1	21±6			
СТХМ-1	0.64±0.03	0.58±0.07	0.68±0.09	2.62±0.06	2.44±0.20	2.92±0.41	110±10	109±24	100±10	90±40	3.0±0.8	4.3±1.3			
БИЛ-1	1.35±0.04	1.36±0.14	1.64±0.23	1.75±0.08	1.81±0.14	2.25±0.32	38±2	46±10	91±4	100±25	6±1	6±2			
ЗУА-1	0.13±0.03	< 0.2	0.11±0.03	0.50±0.08	0.50±0.08	0.60±0.08	108±23	123±27	21±5	24±11	5±2	3.0±0.9			
ЗУК-1	0.19±0.01	< 0.2	0.21±0.05	0.43±0.02	0.46±0.07	0.54±0.08	30±2	40±9	16±2	17±8	< 2	1.0±0.3			

Примечание: ¹ – жирным шрифтом отмечены результаты с доверительным интервалом более 30 % отн., ² – затемнённые ячейки таблицы указывают, что относительная систематическая погрешность результатов более 30 % отн.

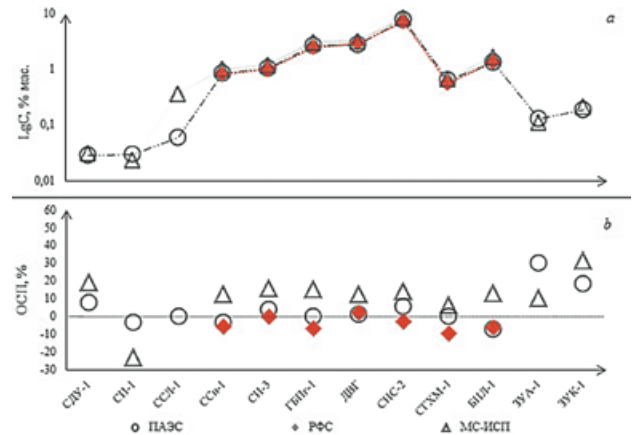


Рис. 1. Результаты определения натрия в ГСО горных пород, осадков и золы углей методами ПАЭС, РФС и МС-ИСП (a) и их относительные систематические погрешности (b). ОСП результата определения в образце ССЛ-1 методом МС-ИСП исключена из диаграммы.

Fig. 1. Sodium determination results in CRMs of rocks, sediments and ashes of coals using FAES, XRF and ICP-MS (a) and their relative systematic errors (ES) (b). The ES of the determination result by the ICP-MS method in the sample SSL-1 is excluded from the diagram.

ные для каждого СО разными аналитическими методиками. Для результатов определения Na с использованием трёх методик значения ОСП меняются в пределах $\pm 20-30\%$, за исключением данных МС-ИСП для образцов ССЛ-1 и ЗУК-1 (рис. 1). Полученные для этих СО методикой МС-ИСП [19] результаты определения Na имеют значения ОСП 500 и 31 % соответственно и могут рассматриваться как неучтенное влияние вариаций матричного состава СО вблизи предела обнаружения методики. Все результаты определения калия тремя методиками (рис. 2) удовлетворительно сопоставимы между собой при вариациях значений ОСП в интервале от -5 до $+29\%$ (рис. 2). Для определений калия методикой МС-ИСП значения ОСП являются положительными при средней величине 21 %, что свидетельствует о тенденции к завышению результатов. Максимально высокие значения ОСП (больше 27 %) наблюдаются в результатах МС-ИСП определения К для образцов СИ-1, СИ-3 и ЗУК-1 с содержанием кальция более 14 % мас. (рис. 2). Аналогичный вывод о влиянии матричного эффекта напрашивается при рассмотрении результатов определения Li, которые завышены по разработанной методике ПАЭС в СДУ-1 (ОСП = 50 % на пределе обнаружения) и по МС-ИСП [19] методике в СДУ-1 и СИ-3 (ОСП 100 и 35 % соответственно), вероятно, по причине значительного отличия макросоставов образцов (рис. 3). Однако на результаты определения Rb и Cs вариации составов СО не оказали влияние (рис. 4 и 5). На

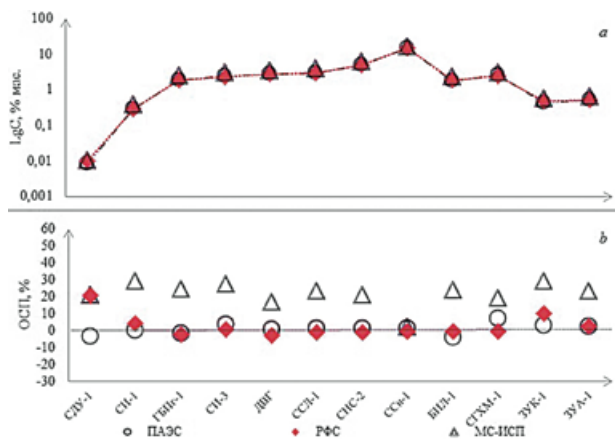


Рис. 2. Результаты определения калия в ГСО горных пород, осадков и золы углей методами ПАЭС, РФС и МС-ИСП (а) и их относительные систематические погрешности (б).

Fig. 2. Potassium determination results in CRMs of rocks, sediments and ashes of coals using FAES, XRF and ICP-MS (a) and their relative systematic errors (ES) (b).

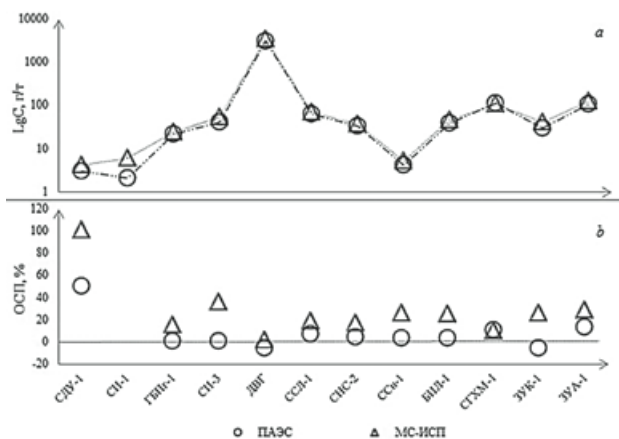


Рис. 3. Результаты определения лития в ГСО горных пород, осадков и золы углей методами ПАЭС и МС-ИСП (а) и их относительные систематические погрешности (б).

Fig. 3. Lithium determination results in CRMs of rocks, sediments and ashes of coals using FAES and ICP-MS (a) and their relative systematic errors (ES) (b).

основании данного эксперимента следует отметить, что предложенные в методике ПАЭС процедуры приготовления растворов, получения и обработки спектров достаточно полно учитывают матричные и спектральные помехи при анализе геохимических образцов разнообразного состава.

По результатам определения ЩЭ в стандартных образцах и контрольных пробах диапазоны определяемых содержаний составили (% мас.) Na 0.015–7.4; K 0.008–16.5; Li 0.00009–0.46; Rb 0.0004–0.18 и Cs 0.00025–0.007 при точности результатов определения (% отн.) Na 0.17–0.08; K 0.10–0.06; Li 0.16–0.14; Rb 0.21–0.08 и Cs 0.25–0.16 соответственно. Разработанная методика соответствует III Категории

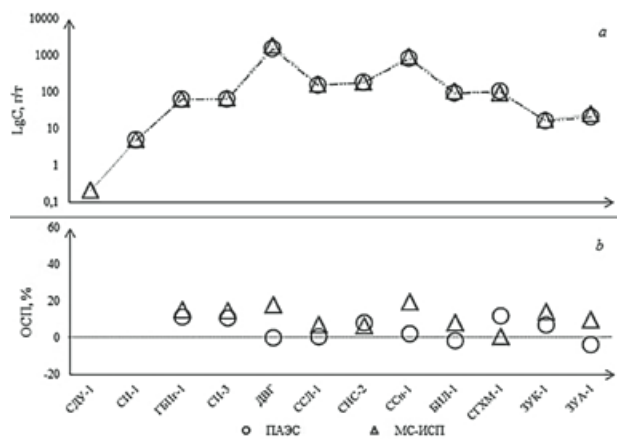


Рис. 4. Результаты определения рубидия в ГСО горных пород, осадков и золы углей методами ПАЭС и МС-ИСП (а) и их относительные систематические погрешности (б).

Fig. 4. Rubidium determination results in CRMs of rocks, sediments and ashes of coals using FAES and ICP-MS (a) and their relative systematic errors (ES) (b).

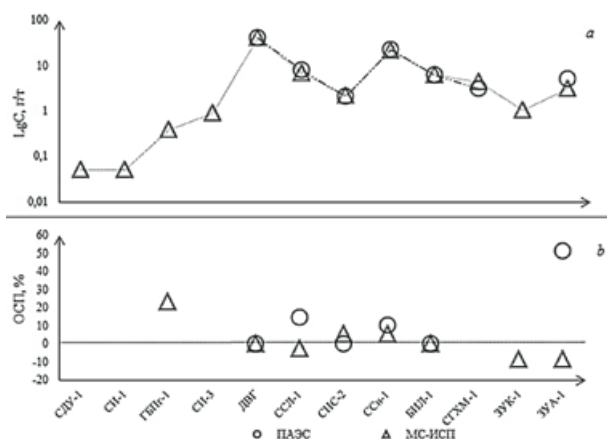


Рис. 5. Результаты определения цезия в ГСО горных пород, осадков и золы углей методами ПАЭС и МС-ИСП (а) и их относительные систематические погрешности (б).

Fig. 5. Cesium determination results in CRMs of rocks, sediments and ashes of coals using FAES and ICP-MS (a) and their relative systematic errors (ES) (b).

точности «Классификации методов лабораторного анализа» [32] и может быть использована для поисковых и оценочных геолого-геохимических исследований, проведения экологического мониторинга территорий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненная в соответствии с общепринятыми нормативными документами [27-32] оценка надёжности разработанной ПАЭС методики одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в разнообразных геохимических объектах, показала удовлетворительную точность и правильности

результатов. Полученные пределы определения содержаний ЩЭ характеризуют распространенность этих элементов в природных и техногенных средах. Методика обеспечивает определение щелочных элементов в широких концентрационных диапазонах и может быть рекомендована к применению для анализа разных по составу и генезису геохимических образцов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Аналитические исследования выполнены в рамках государственного задания в Центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Авторы выражают благодарность за выполнение анализа методом РФС к.х.н. В.М. Чубарову и к.х.н. А.А. Амосовой, методом МС-ИСП – к.г.-м.н. Зарубиной О.В. и Н.Н. Пахомовой.

ACKNOWLEDGEMENTS

Current analytical studies were carried out within the framework of the state task in the "Isotope-Geochemical Researches" Center for Collective Use of the IGC SB RAS. The authors express their gratitude for performing the analysis using the XRF method to V.M. Chubarov, Ph.D., and A.A. Amosova, Ph.D., and using the ICP-MS method to O.V. Zarubina, Ph. D., and N.N. Pakhomova.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беус А.А. Геохимия литосферы. М.: Недра, 1981. 335 с.
2. Gill R. Chemical Fundamentals of geology and environmental geoscience. Third edition. UK: JohnWiley&Sons. Ltd, 2015. 288 p.
3. Maurice P.A. Environmental surfaces and interfaces from the nanoscale to the global scale. JohnWiley&Sons. Inc., 2009. 464 p.
4. Sigel A., Sigel H. and Sigel R.K.O. The alkali metal ions: their role for life. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 628 p.
5. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.
6. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 308 с.
7. Использование спектрометра Колибри-2 для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах / Е.В. Шабанова [и др.] // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1. Ч. II. С. 98-104.
8. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1. Ч. II. С. 38-45.
9. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Пробоподготовка геологических образцов для одновременного определения пяти щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии // Ж. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 8. С. 671-679.
10. Haas D.L., Jamerson J.D. Preliminary studies in the determination of the alkali metals by microwave induced plas-

- ma (MIP) spectrometry // Spectrochim. Acta. 1987. V. 42 B. P. 299-307.
11. Souleva A., Yankova D. and Konstantinov K. Determination of alkali metals in high-temperature Bi-containing superconductors by ICP-AES // Fresenius J. Anal. Chem. 1995. V. 352. P. 605-607.
12. The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method / G. Jingjing [et al.] // Acta Oceanolog. Sinica. 2017. V. 36, № 1. P. 109-117.
13. Langmyhr F.J., Thomassen Y. Atomic Absorption Spectrophotometric Analysis by Direct Atomization from the Solid Phase. The Determination of Rubidium and Caesium in Silicate Rocks // Z. Anal. Chem. 1973. V. 264. P. 122-127.
14. Chattopadhyay P. Direct flame atomic absorption spectrophotometric determination of alkalis in geochemical samples // Talanta. 1995. V. 42. P. 1965-1971.
15. Highresolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry / B. Welz [et al.]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2005. 295 p.
16. Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WD-XRF and INAA for five certified clay reference materials: NCS DC 60102–60105; NCS DC 61101 (GBW 03101A, 03102A, 03103, and 03115) / A.M.W. Hunt [et al.]. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. 2014. № 302. P. 505-512.
17. Krishna A.K., Khanna T.C., Mohan K.R. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2016. V. 122. P. 165-171.
18. Определение основных породообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений / А.А. Амосова [и др.] // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 1. С. 16-24.
19. ФР.1.31.2010.06997. МВИ № 002-ХМС-2009. Методика измерений массовых долей 62 элементов в почвах, донных отложениях, горных породах и сплавах цветных металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Томск: ООО «ХАЦ Плазма», 2015. 44 с. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/288743> (дата обращения: 14.01.2021).
20. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part XII – A review of interferences // Spectroscopy. 2002. V. 17, № 10. P. 24-31.
21. Определение бериллия, щелочных и щелочноземельных элементов в минеральном сырье. Под ред. Г.В. Остроумова / И.А. Столярова [и др.]. М.: Недра, 1984. 174 с.
22. СТП ИГХ-009-97. Горные породы, почвы и донные отложения. Методика выполнения измерений массовой доли калия, натрия, лития, рубидия и цезия методом фотометрии пламени. Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. 18 с.
23. НСАМ № 61-С. Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и в минералах-силикатах пламенно-спектрофотометрическим методом. М.: ФГУП «ВИМС», 2006. 24 с.
24. Зарубин И.А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1. Ч. II. С. 114-117.
25. Сайт «ВМК-Оптоэлектроника»: <http://www.vmk.ru/> (дата обращения: 08.10.2020).

26. Шабанова Е.В. Моделирование процессов обработки аналитического сигнала в атомно-эмиссионном анализе твердых образцов: диссертация на соискание степени канд. техн. наук: 02.00.02. Иркутск, 2002. 149 с.
27. ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. М.: Госстандарт РФ, 2002.
28. ГОСТ 52361-2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. М.: Стандартиформ, 2018. 33 с.
29. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: ФГУП «ВИМС», 2004. 92 с.
30. ОСТ МПР 41-08-265-04. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: ФГУП «ВИМС», 2005. 80 с.
31. РМГ-61-2010. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик КХА. Методы оценки. М.: Стандартиформ, 2013. 58 с.
32. ОСТ МПР 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: ФГУП «ВИМС», 2004. 24 с.
33. Каталог стандартных образцов природных и техногенных сред <http://igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746> (дата обращения: 24.11.2020).
34. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards // *Geostand. Newslet. Special Issue*, July. 1994. V. 18. 158 p.
35. Brushwyler K.R., Furuta N., Hieftje G.M. Use of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy. Examination of procedures for the evaluation of detection limits // *Talanta*. 1990. V. 37, № 1. P. 23-32.
36. Юфа Б.Я. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях. Л.: ВСЕГЕИ, 1979. 54 с.
37. Central Geological Laboratory: <http://cengeolab.com/> (дата обращения 24.11.2020).

REFERENCES

1. Beus. A.A. *Geokhimiya litosfery [Geochemistry of the lithosphere]*. Moscow: Nedra Publ. 1981. 335 p. (in Russian).
2. Gill R. *Chemical fundamentals of geology and environmental geoscience*. Third edition. UK: JohnWiley&Sons. Ltd. 2015. 288 p.
3. Maurice P.A. *Environmental surfaces and interfaces from the nanoscale to the global scale*. JohnWiley&Sons. Inc. 2009. 464 p.
4. Sigel A., Sigel H. and Sigel R.K.O. *The alkali metal ions: their role for life*. Switzerland: Springer International Publishing. 2016. 628 p.
5. Vinogradov A.P. [Average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust] *Geokhimiya [Geochemistry]*, 1962, no. 7. pp. 555-571 (in Russian).
6. Poluektov N.S. *Metody analiza po fotometrii plameni [Techniques in flame photometric analysis]*. Moscow: Khimiya. 1967. 308 p. (in Russian).
7. Shabanova E.V., Zak A.A., Pogudina G.A., Khmelevskaya I.M., Menshikov V.I. [The use of the Kolibri-2 spectrometer for the determination of Na, K, Li and Rb in geochemical objects] *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2015, vol. 81, no. 1, Part II, pp. 98-104 (in Russian).
8. Zak A.A., Shabanova E.V., Vasil'yeva I.Ye. [New capabilities of the Kolibri-2 multichannel spectrometer for analysis of geological samples] *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2017, vol. 83, no. 1, Part II, pp. 38-45 (in Russian).
9. Shabanova E.V., Zak A.A., Vasil'eva I.E. Preparation of geological samples to the simultaneous determination of five alkali elements by flame atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, vol. 73, no. 9, pp. 869-876. doi: 10.1134/S004445021809013X
10. Haas D.L., Jamerson J.D. Preliminary studies in the determination of the alkali metals by microwave induced plasma (MIP) spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 1987, vol. 42 B, pp. 299-307. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(87\)80071-X](https://doi.org/10.1016/0584-8547(87)80071-X)
11. Souleva A., Yankova D. and Konstantinov K. Determination of alkali metals in high-temperature Bi-containing superconductors by ICP-AES. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, vol. 352, pp. 605-607. <https://doi.org/10.1007/BF00323086>
12. Jingjing G., Jihua L., Xianguo L., Quanshu Y., Xiaojing W., Hongmin W. The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, vol. 36, no 1, pp. 109-117. <https://doi.org/10.1007/s13131-017-0991-5>
13. Langmyhr F.J., Thomassen Y. Atomic absorption spectrophotometric analysis by direct atomization from the solid phase. The determination of rubidium and caesium in silicate rocks. *Z. Anal. Chem.*, 1973, vol. 264, pp. 122-127. <https://doi.org/10.1007/BF00424623>
14. Chattopadhyay P. Direct flame atomic absorption spectrophotometric determination of alkalis in geochemical samples. *Talanta*, 1995, vol. 42, pp. 1965-1971. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01676-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01676-7)
15. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. *Highresolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2005. 295 p.
16. Hunt A.M.W., Dvoracek D.K., Glascock M.D., Speakman R.J. Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WD-XRF and INAA for five certified clay reference materials: NCS DC 60102-60105; NCS DC 61101 (GBW 03101A, 03102A, 03103, and 03115). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, no 302, pp. 505-512. doi: 10.1007/s10967-014-3266-z
17. Krishna A.K., Khanna T.C., Mohan K.R. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2016, vol. 122, pp. 165-171. doi: 10.1016/j.sab.2016.07.004
18. Amosova A.A., Chubarov V.M., Kaneva E.V., Markova Yu.N. [Determination of the main rock-forming elements, strontium and zirconium by X-ray fluorescence method for the geochemical characteristics of bottom sediments]. *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2017, 21, no. 1, pp. 16-24. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2017.21.1.003> (in Russian).
19. *MVI No. 002-KhMS-2009. Metodika izmereniy massovykh doley 62 elementov v pochvakh, donnykh otlozheniyakh, gornyykh porodakh i splavakh tsvetnykh metallov meto-*

- dom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoi [Methodology for measuring mass fractions of 62 elements in soils, bottom sediments, rocks and non-ferrous metal alloys by inductively coupled plasma mass spectrometry]. Tomsk: Ltd. «Plasma», 2015. 44 p. (in Russian).
20. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part XII – A review of interferences. *Spectroscopy*, 2002, vol. 17, no 10, pp. 24-31.
21. Stolyarova I.A., Khitrov V.G., Voronkova M.A., Roshchina I.A. and Ponomarev Iu.A. *Opredeleniye berilliya, shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov v mineral'nom syr'ye* [Determination of beryllium, alkaline and alkaline earth elements in mineral raw materials]. Pod red. G.V. Ostroumova / Moscow: Nedra Publ., 1984. 174 p. (in Russian).
22. STP IGKH-009-97. *Gornyye porody, pochvy i donnyye otlozheniya. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy doli kaliya, natriya, litiya, rubidiya i tseziya metodom fotometrii plameni* [Enterprise standard. Rocks, soils and bottom sediments. Technique for measuring the mass fraction of potassium, sodium, lithium, rubidium and cesium by flame photometry]. Irkutsk: IGC SB RAS, 1997. 18 p. (in Russian).
23. NSAM № 61-S. *Opredeleniye litiya, natriya, kaliya, rubidiya, tseziya v silikatnykh gornykh porodakh i v mineral'nykh silikatnykh plamennno-spektrofotometricheskimi metodami* [Determination of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium in silicate rocks and in silicate minerals by flame spectrophotometric method]. Moscow: FGUP «VIMS», 2006. 24 p. (in Russian).
24. Zarubin I.A. [Possibilities of the small-sized spectrometer «Kolibri-2» in atomic emission spectral analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2017, vol. 83, no. 1, Part II. pp. 114-117 (in Russian).
25. SiteVMK-Optoelektronika <http://www.vmk.ru/> (date of address 08.10.2020)
26. Shabanova E.V. *Modelirovaniye protsessov obrabotki analiticheskogo signala v atomno-emissionnom analize tverdykh obraztsov. Diss. kand. tekhn. nauk* [Modeling of analytical signal processing processes in atomic emission analysis of solid samples. PhD technical sci. diss.]. Irkutsk, 2002. 149 p. (in Russian).
27. GOST R ISO 5725-(1-6)-2002. *Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmereniya* [State Standard 5725-(1-6) – 2002. Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results]. Moscow: Gosstandart of Russia, 2002. (in Russian).
28. GOST 52361-2005. *Kontrol' ob'ekta analiticheskii. Terminy i opredeleniia. Analytics object control. Terms and definitions*. Moscow: Standartinform, 2018. 33 p.
29. OST 41-08-214-04 *Standard otrasli. Upravleniye kachestvom analiticheskikh rabot. Vnutrenniy laboratornyy kontrol' tochnosti (pravil'nosti i pretsizionnosti) rezul'tatov kolichest-*
- vennogo khimicheskogo analiza* [Industry standard 41-08-214-04. Quality Management analytical work. Laboratory internal control of the accuracy (correctness and precision) of the results of quantitative chemical analysis]. Moscow: FGUP «VIMS», 2004. 92 p. (in Russian).
30. OST 41-08-265-04. *Upravleniye kachestvom analiticheskikh rabot. Statisticheskii kontrol' tochnosti (pravil'nosti i pretsizionnosti) rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza* [Industry standard 41-08-265-04. Statistical control of the accuracy (trueness and precision) of the results of quantitative chemical analysis], Moscow: FGUP «VIMS», 2005. 80 p. (in Russian).
31. RMG-61-2010. *Rekomendatsii po mezhgosudarstvennoy standartizatsii. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik KKhA. Metody otsenki*. [Recommendations for interstate standardization RMG-61-2010. State system for ensuring uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of quantitative chemical analytical methods. Assessment methods.] Moscow: Standartinform Publ., 2013. 58 p. (in Russian).
32. OST MPR 41-08-212-04. *Standard otrasli. Upravleniye kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineral'nogo syr'ya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezul'tatov* [Industry standard 41-08-212-04. Analytical quality management. Error rates in determining the chemical composition of mineral raw materials and classification of laboratory analysis methods according to the accuracy of the results]. Moscow: FGUP «VIMS», 2004. 24 p. (in Russian).
33. *Katalog standartnykh obraztsov prirodnykh i tekhnogenykh sred* [Catalog of standard samples of natural and technogenic environments] <http://igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztzy-sostava?Itemid=746> (date of address 24.11.2020).
34. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*. Special Issue, 1994, vol. 18, pp. 1-158. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2494.1998.53202081.x-i1>
35. Brushwyler K.R., Furuta N., Hieftje G.M. Use of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy. Examination of procedures for the evaluation of detection limits. *Talanta*, 1990, vol. 37, no 1, pp. 23-32. doi: 10.1016/0039-9140(90)80043-f.
36. Iufa B.Ia. *Metrologicheskoe obespechenie kachestva rabot pri regional'nykh geokhimicheskikh issledovaniyakh* [Metrological assurance of the quality of work in regional geochemical research]. Leningrad: VSEGEI, 1979. 54 p.
37. Central Geological Laboratory: <http://cengeolab.com/> (date of address 24.11.2020).