

Preparation and Characterization of Reference Material for Determination the Total Content and Exchangeable Forms of Metallic Elements in Soils

Alekseev S.[†], Budnichenko I.[†], Husarova D.[‡], Dobrozhan Yu.[§], Ischenko M.^{†*}, Stanislaviv S.^{||}

[†] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska str. 64/13, Kyiv, 01601, Ukraine;

*e-mail: ischenko_mv@knu.ua

[‡] LIMITED LIABILITY COMPANY «UKRAVIT SCIENCE PARK», proezd Enerhobudivelnikiv, 10, Cherkasy, Ukraine

[§] State Scientific Research Institute of Laboratory Diagnostics and Veterinary and Sanitary expertise, Donetska str., 30, Kyiv, 03151, Ukraine

^{||} The Institute of Food Resources of the National Academy of Agrarian Sciences, Yevgena Sverstyuka str., 4A, Kyiv, 02002, Ukraine

Received: December 07, 2023; Accepted: March 01, 2024

DOI: 10.17721/moca.2024.59-66

Reference material of soil for determination of total content of copper, iron, manganese, nickel, and zinc, according to ISO 11466-2001, and for the operationally defined method of determination of exchangeable forms of these elements according to series of standards DSTU 4770, with ammonium acetate as an extractant is prepared and characterized. The studied material demonstrated sufficient homogeneity to exchangeable forms of metals and for the total content of copper, nickel, and zinc. The homogeneity of the material to manganese and iron is insufficient due to the presence of these metals in non-uniformly distributed magnetic microparticles (< 10 µm). An interlaboratory experiment, performed to obtain assigned values of the sample characteristics, demonstrated sufficiently good agreement between the laboratories. An uncertainty of the assigned value corresponds to 30–50% for exchangeable forms of copper and nickel and 10–13% for exchangeable forms of iron, manganese, and zinc. An expanded uncertainty of assigned values of the total content of copper, nickel, and zinc is sufficient for the application of the material for methods validation and internal quality control.

Keywords: reference materials, interlaboratory experiment, measurements uncertainty

Приготування і характеристика референс-матеріалу для визначення загального вмісту та рухомих форм металічних елементів у ґрунтах

Алексєєв С.О.[†], Будніченко І.Є.[†], Гусарова Д.В.[‡], Доброжан Ю.В.[§], Іщенко М.В.^{†*}, Станіславів С.І.^{||}

[†] Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, м. Київ, 01601, Україна;

*e-mail: ischenko_mv@knu.ua

[‡] ВСП ТОВ «УКРАВІТ САЙЕНС ПАРК» «ІНСТИТУТ ЗДОРОВ'Я РОСЛИН», проїзд Енергобудівельників, 10, м. Черкаси, Україна

[§] Державний науково-дослідний інститут з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи, вул. Донецька, 30, м. Київ, 03151, Україна

^{||} Інститут продовольчих ресурсів Національної академії аграрних наук України, вул. Євгена Сверстюка, 4А, м. Київ, 02002, Україна

Надійшла: 07 грудня 2023 р.; Прийнята: 01 березня 2024 р

DOI: 10.17721/moca.2024.59-66

Приготовано і охарактеризовано референс-матеріал ґрунту для визначення загального вмісту Купруму, Феруму, Мангану, Нікелю, Цинку за ДСТУ ISO 11466-2001 та для операційно-визначеного методу визначення рухомих форм цих же елементів за серією стандартів ДСТУ 4770 із використанням як екстрагенту амоній ацетату. Досліджений матеріал продемонстрував достатню однорідність щодо вмісту рухомих форм металів та щодо загального вмісту Купруму, Цинку та Нікелю. Однорідність щодо загального вмісту Мангану та Феруму виявилась недостатньою через наявність у матеріалі неоднорідно-розподілених магнітних частинок розміром менше 10 мкм. Міжлабораторний експеримент, що був проведений для отримання приписаних значень характеристик зразку, продемонстрував достатньо хорошу узгодженість між лабораторіями. Невизначеність приписаного значення становить 30–50% для вмісту рухомих форм Купруму та Нікелю та 10–13% для вмісту рухомих форм Феруму, Мангану та Цинку. Приписані значення загального вмісту Купруму, Нікелю та Цинку характеризуються розширеною невизначеністю 10–13%, що робить матеріал придатним для валідації методик і внутрішньолaboratorного контролю якості.

Ключові слова: референс-матеріали, міжлабораторний експеримент, невизначеність вимірювань

Вступ

Ґрунт – життєво необхідний природний ресурс, який підтримує різні процеси в екосистемі такі як життєдіяльність рослин, фільтрацію води та поглинання атмосферного вуглецю. Мікроелементи – це метали або металоїди, які присутні в ґрунті в низьких концентраціях, але можуть бути токсичними для живих організмів у вищих концентраціях. Тому точне та надійне вимірювання мікроелементів у ґрунтах має вирішальне значення для оцінки їх якості та стану навколишнього середовища [1].

Забезпечити якість хімічного аналізу можна за рахунок використання референс-матеріалів або атестованих-стандартних зразків, участі у програмах перевірки кваліфікації та використання стандартизованих (валідованих) методів випробувань [2]. Участь у програмах перевірки кваліфікації – дуже надійний спосіб забезпечення та контролю якості аналізу, проте такий контроль в основному відбувається епізодично, згідно запланованих і проведених провайдером раундів [3]. Більш надійним способом є сталий контроль якості із використанням референс-матеріалів [4]. Референс-матеріал (матеріал порівняння) – це матеріал, достатньо однорідний і стабільний щодо однієї або декількох зазначених властивостей, який було визнано придатним до призначеного застосування у вимірювальному процесі [5]. Останнім часом все більше уваги дослідники присвячують розробці референс-матеріалів у різних галузях хімічного аналізу [6–10]. Наразі на ринку референс-матеріалів представлена достатня кількість продуктів для визначення загального вмісту елементів, що проводиться за стандартизованою методикою ISO 11466-2001 [11–13], проте такі референс-матеріали не відображають типовий мікро- і макроелементний склад ґрунтів України. В той же час, для такого операційно-визначеного показника як вміст рухомих форм елементів, де існує велика кількість нееквівалентних методик, референс-матеріали відсутні взагалі. В Україні для визначення рухомих форм елементів, які часто мають найбільшу цікавість для агрохіміків, діє серія стандартів ДСТУ 4770, де екстракція рухомих форм елементів відбувається за допомогою амонію ацетату. Для останнього показника референс-матеріал також відсутній. Використання референс-матеріалів для визначення мікроелементів у ґрунтах може підвищити точність і надійність аналізу ґрунту, забезпечуючи стандартизований метод калібрування та контролю якості. Наявність референс-матеріалів може також сприяти розробці та валідації нових аналітичних методів для визначення мікроелементів у ґрунтах.

Метою даної роботи була розробка референс-матеріалу для визначення загального вмісту та рухомих форм металічних елементів у ґрунтах.

Матеріали і методи

Перелік позначень та скорочень

k	коефіцієнт охоплення
s_{bb}	міжекземплярне стандартне відхилення
s_{wb}	внутрішньоекземплярне стандартне відхилення
U	розширена невизначеність
u_{char}	невизначеність, що пов'язана з характеристикацією
u_{hom}	невизначеність, що пов'язана з однорідністю
X_{RM}	приписане значення
ЕДС	енергодисперсійний спектрометр
ІЗП-АЕС	атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою
ПААС	полумєнева атомно-абсорбційна спектроскопія
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія

Реактиви і стандартні зразки

Розчини реактивів готували із речовин кваліфікації не нижче «ч.д.а.», без додаткової очистки. Використовували деіонізовану воду, отриману на установці Millipore Milli-Q. Стандартні розчини йонів металів готували із Державних стандартних зразків (ДСЗУ) з похибкою атестованого значення не більше 1% ($P = 0.95$). Калібрувальні стандарти підкислювали 5% нітратною кислотою. Всі розчини готували безпосередньо перед використанням.

Обладнання

Для контролю рН буферних сумішей використовували рН-метр/йоніметр рН-150МІ з роздільною здатністю 1 мВ (Республіка Білорусь). Визначення елементів проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі Varian SpectraAA 50 (Varian Inc.), обладнаному пальником для полум'я ацетилен-повітря та комплектом спектральних ламп. Умови інструментального визначення наведено у таблиці 1.

Розподіл частинок ґрунту за розмірами визначали методом лазерної дифракції на аналізаторі Mastersizer 2000 (Malvern), використовували суспензію зразка в етанолі.

Дослідження методом растрової (скануючої) електронної мікроскопії (СЕМ) проводили на базі лабораторії електронної мікроскопії ТОВ «Нано Технології в Медицині» за допомогою мікроскопу Tescan Mira 3 LMG, обладнаного детектором вторинних електронів (SE), детектором пружно відбитих електронів (BE) та рентгенівським енергодисперсійним спектрометром (ЕДС). Зразки наносили на провідний скотч та напилювали на них тонкий (20 нм) провідний шар сплаву Pt/Pd (80/20).

Методи пробопідготовки та аналізу

Визначення загального вмісту елементів виконували за стандартною методикою ДСТУ ISO 11466-2001 [14]. Методика містила такі процедури: відбір наважки, кип'ятіння наважки 2 години у «царській воді», фільтрування через паперовий

фільтр і доведення розчину до мітки у мірній колбі на 100.0 мл. Перерахунок здійснювався на сухий ґрунт, вміст вологи при цьому визначали за ДСТУ ISO 11465-2001 гравіметричним методом.

Визначення рухомих форм елементів здійснювався за методикою, описаною в серії стандартів ДСТУ 4770. Пробопідготовка включала відбір наважки повітряно-сухого ґрунту, додавання екстрагенту (амоній ацетат при pH 4.8±0.1), струшування впродовж однієї години і фільтрування. Аналіз екстракту проводився без додаткового розбавлення. Мультиелементні калібрувальні розчини для визначення елементів готували із додаванням амоній ацетату.

Таблиця 1. Умови атомно-абсорбційного визначення металічних елементів

Параметр	Елемент				
	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Довжина хвилі, нм	324.7	248.3	279.5	332.0	213.9
Спектральна щільність	0.5	0.2	0.2	0.2	1.0
Межа виявлення (3S), мг/л	0.02	0.05	0.05	0.05	0.02
Межа кількісного визначення (10S), мг/л	0.06	0.15	0.15	0.15	0.06

Приготування референс-матеріалу

Для приготування референс-матеріалу ґрунту було обрано зразок темно-сірого опідзоленого ґрунту з масовою часткою органічних речовин близько 5%, відібраного в Козелецькому районі Чернігівської області. Попередньо було встановлено, що вміст металічних елементів (рухомі форми та загальний вміст) типовий для цього типу ґрунтів і місцевості.

Відібраний зразок ґрунту висушували до повітряно-сухого стану впродовж тижня і послідовно просіювали крізь сита з розміром отворів від 2 до 0.1 мм. Додатково при цьому ґрунт не подрібнювався та не гомогенізувався. Для приготування референс-матеріалу ґрунту було відібрано фракцію з розмірами часточок менше 0.1 мм. Масова частка даної фракції становила близько 60% мас. Загальна маса фракції становила близько 3 кг.

Просіяний зразок ґрунту був додатково висушений при температурі 105–110 °С впродовж 24 годин, охолоджений до кімнатної температури, поміщений у герметично-закриту ємність з поліпропілену, яку розташовували у бетономішалці і перемішували впродовж 24 годин.

Підготовлений таким чином матеріал повторно просіювався крізь сито з розміром отворів 0.1 мм і був розфасований у скляні флакони, попередньо

замочені у 5% нітратній кислоті і промиті бі-дистилятом. Кришки флаконів герметизувались прокладками із силікону. Загалом було підготовлено 50 флаконів, загальна маса зразка у флаконі становила 60 г. Така кількість зразка достатня для проведення випробувань з метою валідації методики аналізу або для контролю якості аналізу.

Дослідження однорідності, стабільності та приписаного значення

Для дослідження гомогенності відбирали випадковим чином 8 екземплярів підготовленого і розфасованого референтного матеріалу. Ще 8 екземплярів відбирали для отримання приписаного значення.

Експеримент щодо оцінювання однорідності проводився згідно рекомендацій ISO Guide 35:2017 [15]. В ході дослідження було проаналізовано по дві наважки з кожного флакону. Для усунення ефекту нестабільності вимірювальної системи всі аналізи виконували в умовах повторюваності. Критерієм достатньої однорідності зразка було виконання вимоги:

$$s_{bb} < s_{wb}$$

При виконанні даної умови зразок вважався достатньо однорідним. Якщо дана умова не виконувалась, вклад від неоднорідності (u_{hom}) враховувався в бюджеті невизначеності приписаного значення:

$$u_{hom} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_{wb}^2}$$

Для оцінки приписаного значення та його невизначеності було проаналізовано по дві наважки з трьох флаконів в умовах внутрішньолaboratorної відтворюваності. Ще п'ять флаконів було розіслано у декілька лабораторій, які погодились взяти участь в проведенні міжлабораторного експерименту щодо оцінювання приписаного значення референс-матеріалу. Обробку міжлабораторного експерименту проводили згідно рекомендацій ISO Guide 35:2017.

Стабільність референс-матеріалу не досліджували, оскільки відомо, що при заданому способі приготування і зберігання він стабільний впродовж декількох років [11–13].

Результати та обговорення

Для підготовленого зразка методом лазерної дифракції проаналізували розподіл частинок за розміром (рис.1). Видно, що розподіл є одномодальним з максимумом на 40 мкм. Об'єм фракції менше 10 мкм становив 4.95%, $Dv(10) = 18.83$ мкм, $Dv(50) = 54.49$ мкм, $Dv(90) = 99.5$ мкм. Зразок містив деяку об'ємну частку пилової фракції, втім, її відсоток достатньо невеликий. Загалом, розподіл частинок за розміром відповідає описаному в літературі для інших комерційних референтних зразків [11, 12],

але перевищує їх за однорідністю розподілу

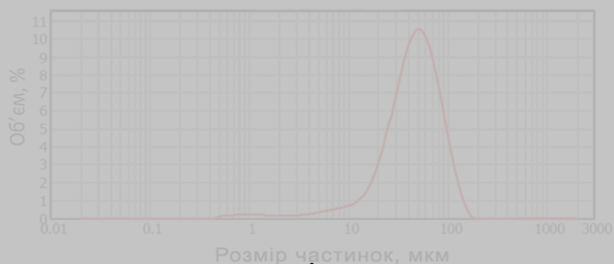


Рис.1. Розподіл частинок ґрунту за розміром.

Дослідження однорідності проводилось із врахуванням рекомендацій [15, 16]. Для дослідження однорідності було відібрано 8 екземплярів референтного матеріалу та проаналізовано за обраними методиками приготування. Аналіз виконувався у двох паралелях (дві наважки з екземпляру). Для усунення впливів, пов'язаних з ефектом внутрішньолабораторної відтворюваності, інструментальне визначення проводили в одному аналітичному циклі. Обробку даних здійснювали згідно рекомендації [15].

Попередньо масив даних перевірили на наявність викидів за критерієм Кохрена [17]. На рівні значущості 5% не було виявлено викидів у дисперсіях паралельних визначень для рухомих форм та загального вмісту елементів. Опосередковано це вказує на внутрішньо-екземплярну однорідність зразків. Критерій Граббса для одного викиду та двох найбільших або найменших викидів було застосовано для середніх значень вмісту елементу у флаконах. Ідентифіковано один квазивикид на рівні значущості 0,05 для загального вмісту Цинку. Результати дослідження гомогенності щодо загального вмісту елементів наведено у таблиці 2, а щодо рухомих форм – у таблиці 3.

Як видно з одержаних результатів, однорідність вмісту рухомих форм елементів достатня для використання цього зразка як референтного матеріалу. Загальний внесок від неоднорідності не перевищує типову прецизійність визначення на даному рівні вмісту елементів. В той же час, для загального вмісту елементів непринятно високою є невизначеність однорідності для Феруму та Мангану. Звертає на себе увагу те, що внутрішньо-екземплярна однорідність також недостатня. Цей факт потребував дослідження і буде прокоментовано далі. Таким чином, даний зразок не можна використати як референт-матеріал для визначення загального вмісту Феруму та Мангану.

Оцінку приписаного значення здійснювали шляхом проведення міжлабораторного експерименту. У дослідженні взяли участь 4 лабораторії, три з яких мали акредитацію згідно ДСТУ ISO/IEC 17025:2017 та містили методи випробувань у своїй сфері акредитації.

Таблиця 2. Результати дослідження однорідності загального вмісту елементів.

Загальний вміст елементів					
	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
$\bar{x}$, мг/кг	11.947	9776	644.6	11.770	55.644
s_{wb} , мг/кг	0.219	1951	119.9	0.276	1.354
s_{bb} , мг/кг	0.235	3490	114.2	0.212	1.184
u_{hom} , мг/кг	0.321	3998	120	0.276	1.354
u_{hom} , %	2.7	41	19	3.0	2.4

Таблиця 3. Результати дослідження однорідності рухомих форм елементів.

Рухомі форми елементів					
	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
$\bar{x}$, мг/кг	0.300	5.145	41.495	0.140	8.376
s_{wb} , мг/кг	0.089	0.142	0.423	0.010	0.043
s_{bb} , мг/кг	0.031	0.114	1.861	0.003	0.116
u_{hom} , мг/кг	0.089	0.142	1.909	0.010	0.123
u_{hom} , %	30	2.8	4.6	7.3	1.5

Метрологічна простежуваність приписаного значення забезпечувалась використанням зразків порівняння, що прослідковувались до атестованих стандартних зразків більш високого рівня, калібруванням обладнання до калібрувальних лабораторій України та впровадженням методик вимірювання. Планування експерименту передбачало застосування різних інструментальних методів аналізу. Як джерело даних також використали результати оцінювання однорідності референт-матеріалу (дані лабораторії 1). Результати характеристики зразка наведено у таблицях 4 та 5. Як приписане значення (X_{RM}) використовували незважене середнє арифметичне. Невизначеність характеристики розраховувалась за формулою [15, 16]:

$$u_{char} = \frac{1.25}{p} \sqrt{\sum_{i=1}^p u_i^2}$$

де p – кількість результатів, прийнятих до обробки; u_i – стандартна невизначеність i -го результату.

В ході експерименту лабораторії продемонстрували достатньо узгоджені між собою значення. Для загального вмісту елементів (крім Мангану та Феруму) різниця між максимальним та мінімальним значенням у наборі даних не перевищує максимально допустиме значення ($CR_{0.95}$), що отримане на основі даних про міжлабораторну відтворюваність (σ_R) стандартного методу вимірювань [18]. Для вмісту рухомих форм елементів дані про міжлабораторну відтво-

рюваність відсутні, тому як критерій узгодженості даних використано відношення Горвіца HORRAT. Встановлено, що експериментальне міжлабораторне стандартне відхилення s_R добре узгоджується зі значенням, що передбачується рівнянням Горвіца ($\sigma_R(H)$) [19]. Згідно рекомендації, що описані в [16] та [20], міжлабораторний експеримент не містить значних проблем, якщо відношення Горвіца HORRAT знаходиться у межах 0.5–2. В даному дослідженні відношення Горвіца HORRAT потрапляє у діапазон 0.5–2, що підтверджує сумісність отриманих значень. Даний критерій також виконується і для загального вмісту елементів, окрім Феруму та Мангану, де міжлабораторне стандартне відхилення не потрапляє в очікуваний діапазон через високу неоднорідність зразків. Цікавим є той факт, що розширені невизначеності результатів лабораторій за деякими елементами не перекриваються (наприклад, визначення рухомих форм Феруму). В даному випадку це можна пояснити переоцінкою невизначеності вимірювань у рухомих лабораторіях.

Сумарну невизначеність приписаного значення обчислювали за формулою:

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2}$$

Невизначеність характеристичної та сумарної невизначеності приписаного значення наведена у таблицях 4 та 5. Видно, що референс-матеріал не може бути охарактеризовано на загальний вміст Феруму та Мангану. Розширена невизначеність приписаного значення для цих елементів неприйнятно висока. Дещо велика розширена невизначеність спостерігається для вмісту рухомих форм Купруму та Нікелю. Це можна пояснити достатньо низьким вмістом цих елементів та роботою на межі виявлення використаних методів.

Відсутність однорідності щодо загального вмісту Феруму та Мангану та наявність однорідності щодо рухомих форм цих же елементів наводить на думку, що така неоднорідність пов'язана з наявністю частинок, які не розчинні в амоній ацетаті (рухомі форми), але розчинні в «царській воді» (загальний вміст). Даний факт підтверджувався тестом на наявність магнітних частинок, який показав наявність у зразку магнітної фракції (рис. 2). Присутність такої фракції в ґрунті описана в науковій літературі [21].

Таблиця 4. Результати характеризації референсного матеріалу на загальний вміст елементів.

№ лабора- торії	Інструментальний метод	Загальний вміст елементів, $X_{\pm u}^*$ мг/кг				
		Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
1	ПААС	12.00±0.16	1770±130	645±51	11.77±0.16	55.6±0.8
3	ІЗП-АЕС	15.0±0.9		293±44	10.70±0.44	53.3±3.1
4	ІЗП-АЕС	14.8±1.6	4841±210	338±21	12.3±1.35	57±5
	X_{RM} , мг/кг	13.9	7309	425	11.6	55.3
	s_R , мг/кг	1.7	3490	192	0.82	1.9
	$\sigma_R(H)$, мг/кг	1.3	392	39	1.3	4.9
	HORRAT	1.3	8.9	4.9	0.63	0.4
	σ_R^{**}	1.2	н/д	12.6	3.0	7.3
	$CR_{0.95}^{***}$	4.0	н/д	20.1	10	24
	u_{char} , мг/кг	0.77	561	29.4	0.60	2.5
	u_{hom} , мг/кг	0.32	3998	120	0.28	1.4
	u_c , мг/кг	0.83	4037	124	0.66	2.8
	U , мг/кг ($k = 2$)	1.7	8074	247	1.3	5.7
	U (%)	12	110	58	11	10

* – сумарна стандартна невизначеність

** – приписане стандартне відхилення аналітичної процедури [20]

*** – допустима критична різниця між найбільшим та найменшим результатом для $p = 3$

Таблиця 5. Результати характеризації референс-матеріалу на вміст рухомих форм елементів.

№ лабора- торії	Інструментальний метод	Рухомі форми елементів, $X \pm u^*$ мг/кг				
		Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
1	ПААС	0.300±0.014	5.14±0.07	41.5±0.8	0.140±0.010	8.38±0.09
2	ПААС	0.370±0.018	4.55±0.46	47.7±3.3	0.162±0.024	8.43±0.67
3	ІЗПААС	0.330±0.033	4.00±0.36	44.7±2.7	0.108±0.025	10.9±1.1
4	ПААС	0.300±0.060	3.83±0.50	34.1±3.2	0.089±0.020	8.2±1.0
	X_{RM} , мг/кг	0.32	4.38	42.0	0.122	9.0
	$s_{R'}$, мг/кг	0.036	0.59	5.8	0.033	1.3
	$\sigma_R(H)$, мг/кг	0.058	0.64	3.8	0.030	1.0
	HORRAT	0.62	0.92	1.5	1.1	1.3
	$u_{char'}$, мг/кг	0.023	0.24	1.7	0.013	0.50
	$u_{hom'}$, мг/кг	0.089	0.14	1.9	0.010	0.12
	$u_{c'}$, мг/кг	0.092	0.30	2.5	0.016	0.51
	U , мг/кг ($k = 2$)	0.18	0.60	5.1	0.030	1.0
	U (%)	57	13	12	27	11



Рис. 2. Тест із використанням неодимового магніту.

Для з'ясування причин неоднорідності розподілу Феруму та Мангану в ґрунті, виділений з нього зразок магнітної фракції було досліджено методом СЕМ, а хімічний склад ділянок проби було проаналізовано методом ЕДС. Електронні мікрофотографії, отримані із детектором пружно відбитих електронів (ВЕ) та ділянки проби, з яких отримано дані ЕДС, представлені на рис.3,

а результати ЕДС – у табл.6. Слід зазначити, що використання детектора пружно відбитих електронів дозволяє отримати певний контраст на електронних мікрофотографіях: частинки, що складаються з важких хімічних елементів, виглядають світлішими. За допомогою цього можна виокремити ділянки зображення, аналіз яких методом ЕДС більш доцільний, зокрема, це ділянки #1, 2 та 3 на зображенні 3А. З даних ЕДС можна припустити, що частинки #1 та 3 складаються з Fe_3O_4 , а #2 – імовірно частинки Ільменіту ($FeTiO_3$). В частинках #4 та 5, основним компонентом яких є SiO_2 , концентрація Феруму нижча, ніж межа визначення методом ЕДС, а концентрацію Феруму у ділянці #6 можна вважати усередненим значенням, що визначається за браком із використанням цього методу. Дуже характерною для досліджуваного зразка ґрунту є наявність сферичних частинок діаметром 5–10 мкм (рис.3Б, #1 та 2), які мають високий вміст Феруму, а також Мангану у комбінації з ним.

Отже, Ферум (та Манган) у зразку розподілений дуже нерівномірно і концентрується у частинках розміром 5–10 мкм, густина яких (5.17 г/см^3 для Fe_3O_4 та 4.72 г/см^3 для Ільменіту), набагато вища за таку для силікатних мінералів ($2.5\text{--}2.7 \text{ г/см}^3$). В ході перемішування проби, під час її пересипання, фасування, відбору, може відбуватися сепарація таких частинок під дією сили тяжіння, а отже, збіднення Ферумом та Манганом одних частин зразку, та збагачення інших.



Рис. 3. Електронні мікрофотографії магнітної фракції ґрунту з янки, з яких проводили аналіз методом ЕДС.

Таблиця 6. Вміст елементів (% мас) за методом ЕДС.

Елемент	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Зразок А										
# 1	14.18	27.15	×	0.59	0.97	×	×	×	×	57.11
# 2	13.51	30.27	1.51	×	0.78	×	×	2.81	×	29.11
# 3	19.39	29.79	×	0.73	1.52	×	×	×	×	48.57
# 4	30.41	44.27	×	1.00	23.73	0.59	×	×	×	×
# 5	25.78	45.87	×	0.74	27.61	×	×	×	×	×
# 6	50.86	28.32	0.34	1.62	12.53	0.77	0.79	×	×	4.77
Зразок В										
# 1	15.02	21.87	×	×	0.63	×	×	×	×	62.47
# 2	27.40	34.17	×	2.64	4.23	0.48	0.61	×	4.00	26.47
# 3	28.71	35.00	×	0.36	35.92	×	×	×	×	×

«×» — вміст менший, ніж межа виявлення елемента

Висновки

Загалом, розробку референс-матеріалу для визначення загального вмісту елементів та для операційно-визначеного методу визначення рухомих форм елементів можна вважати успішною. Отримані атестовані значення характеризуються прийнятною невизначеністю для використання даного референс-матеріалу з метою валідації методик та внутрішнього контролю якості аналізу. Матеріал характеризується достатньою однорідністю та міжлабораторний експеримент щодо визначення приписаних значень продемонстрував хорошу узгодженість між лабораторіями. Висока неоднорідність референс-матеріалу щодо загального вмісту Феруму та Мангану пов'язана із наявністю у відібраному матричному матеріалі ґрунту неоднорідної магнітної фракції. Очевидно, що навіть досить довге перемішування зразка не приведе до покращення однорідності, оскільки така магнітна фракція і матриця ґрунту характеризуються високою різницею в густині і все одно буде спостерігатись розшарування і фракціонування зразка. В подальшому, при розробці подібних референс-матеріалів доцільний попередній скринінг на наявність у ґрунті магнітної фракції та її вмісту.

Література

1. Council directive of 12 June 1986 on the protection of the Environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. Official Journal of the European Communities, No. L 181/6-181/12 of 4-7-1986. (1986)
2. ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
3. ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment General requirements for the competence of proficiency testing providers.
4. Metrological Traceability in Chemical measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. S. L. R. Ellison, A. Williams (Eds). Eurachem/CITAC Guide, 2nd ed., 2019. Available from www.eurachem.org.
5. JCGM 200:2012. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3rd Edition. JCGM, 2012. 108 p.
6. Qingyi Liu; Jian Zhou; Min Wang; et al. Development of two new matrix certified reference materials for enrofloxacin and norfloxacin residues in fish meat powder. *Measurement*. 2023, 218, 113216.
7. Kierulf, A.; Koch, I.; Beauchemin D. Source apportionment of bioaccessible lead in soil reference materials using the continuous on-line leaching method and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 2022, 189, 339214.
8. Padariya, C.; Rutkowska, M.; Konieczka P. The accessibility, necessity, and significance of certified reference materials for total selenium content and its species to improve food laboratories' performance. *Food Chem*. 2023, 425, 136460.
9. Zheng Jia; Jian Zhou; Mengrui Yang; et al. Preparation and evaluation of certified reference materials for crude protein, crude fat, and crude ash in feed. *Microchem. J.* 2023, 191, 108854.
10. Zhang, M.; Pan, D.; Jin, B.; et al. Development of a certified reference material for accurate determination of the leaching of Pb and Zn in solid waste. *Anal. Bioanal. Chem.* 2023, 415, 6355–6362.
11. National Institute for Standards and Technology. Certificate, Standard Reference Material 2711a, Montana II Soil, Moderately Elevated Trace Element Concentrations. 2022, 7 p. Available from <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2711a.pdf>
12. National Institute for Standards and Technology. Certificate, Standard Reference Material 2706, New Jersey Soil, Organics and Trace Elements. 2018, 15 p. Available from <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2706.pdf>
13. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements. Certificate of Analysis, Certified Reference Material BCR-143R, Sewage Sludge Amended Soil (trace elements). 2007, 3 p. Available from <https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/40454/40470/By-application-field/Environment/BCR-143R-SEWAGE-SLUDGE-AMENDED-SOIL-trace-elements/2707-143R>
14. ISO 11466:1995 Soil quality Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
15. ISO Guide 35:2017 Reference materials Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
16. ISO 13528:2022 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
17. ISO 5725-2:2019 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
18. ISO 10443:1998 Soil quality Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.
19. Thompson, M. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. *Analyst*. 2000, 125, 385–386.
20. Horwitz, W.; Albert, R. The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision. *J. AOAC Int.* 2006, 89(4), 1095–1109.
21. Menshov A. I. Informativnost pokazately magnetizma pochvennogo pokrova pri reshenii ekologicheskikh zadach. *Naukovyi visnyk Natsionalnoho hirnychoho universytetu*. 2013, 6, 92–98.