ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень /
MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2026;(12):100-117
ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ / ORIGINAL PAPER

УДК 504.064.3 DOI: 10.25018/0236_1493_2026_12_0_100

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПОДГОТОВКИ ИСКУССТВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ С ИЗВЕСТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА РАСТЕНИЙ

И.П. Сверчков

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
Санкт-Петербург, Россия, e-mail: sverchkov_ip@pers.spmi.ru

Аннотация: В исследовании представлен сравнительный анализ методов приготовления образцов сравнения с известной концентрацией для количественного рентгенофлуоресцентного анализа тяжелых металлов в растительных пробах. Искусственные образцы сравнения готовились на основе сертифицированных стандартных образцов растений, чтобы сохранить матричные эффекты, межэлементные влияния и получить близкую плотность излучателей. Целевые элементы (Sr, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Cr и Ba) вносили в сертифицированные стандартные образцы в виде растворов ионов тремя способами: выпариванием растворителя при нагревании при атмосферном давлении; выпариванием при пониженном давлении на ротационном испарителе; последовательным выпариванием растворителя с последующим озолением и сплавлением зольного остатка с боратными флюсами в одном тигле. На основе полученных градуировочных зависимостей рассчитывался коэффициент детерминации, стандартное отклонение, 95%-ный доверительный интервал, относительная стандартная ошибка и средний коэффициент отчуждения. Результаты анализа тестового набора растительных проб, полученные с использованием этих градуировочных кривых, хорошо согласуются с результатами анализа тех же проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Распределение внесенных элементов в материалах, полученных выпариванием растворов, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Анализ показал, что внесенные элементы равномерно распределены в виде мелких частиц (<1 мкм) независимо от способа выпаривания, тогда как элементы, входящие в состав растений (Si, Ca, K, Al), образуют крупные отдельные частицы.

Ключевые слова: тяжелые металлы, анализ растений, количественный анализ, подготовка проб, эталонный образец, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, сканирующая электронная спектрометрия, выпаривание растворов, сплавление.

Благодарность: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSRW-2024-0005).

Для цитирования: *Сверчков И. П.* Сравнение способов подготовки искусственных образцов с известной концентрацией для рентгенофлуоресцентного анализа растений // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2026. – № 12. – С. 100–117. DOI: 10.25018/0236_1493_2026_12_0_100.

© И.П. Сверчков. 2026.

Comparison of methods for preparation of artificial samples of a known concentration for X-ray fluorescence analysis of plants

I.P. Sverchkov

Empress Catherine II Saint-Petersburg Mining University,
Saint-Petersburg, Russia, e-mail: sverchkov_ip@pers.spmi.ru

Abstract: The study presents a comparative analysis of methods for preparing emitters of known concentration for quantitative X-ray fluorescence analysis of heavy metals in plant samples. Artificial reference samples were prepared on the basis of certified reference materials of plants to preserve matrix effects, inter-element influences, and obtain a similar density of emitters. Target elements (Sr, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Cr and Ba) were added to certified reference materials in the form of ion solutions in three ways: by evaporation of the solvent when heated at atmospheric pressure; by evaporation at reduced pressure in a rotary evaporator; by successive evaporation of the solvent followed by ashing and fusing the ash residue with borate fluxes in one crucible. Based on the resulting calibration curves, the coefficient of determination, the standard deviation, 95% confidence interval for the calibration curves, relative standard error, and the average coefficient of alienation were calculated. The X-ray fluorescence analysis results for a test set of plant samples, obtained using these calibration curves, agreed well with the results from inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis of the same plant samples. The distribution of the added elements in materials obtained by evaporation of solutions was analyzed using scanning electron microscopy (SEM). The analysis revealed that added elements were uniformly distributed as fine particles (<1 μm) regardless of evaporation method, while inherent plant mineral elements (Si, Ca, K, Al) formed larger discrete particles.

Key words: heavy metals, plant analysis, quantitative analysis, sample preparation, reference sample, X-ray fluorescence spectrometry, scanning electron spectrometry, solution evaporation, fusion.

Acknowledgements: This investigation was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FSRW-2024-0005).

For citation: Sverchkov I. P. Comparison of methods for preparation of artificial samples of a known concentration for X-ray fluorescence analysis of plants. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2026;(12):100-117. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2026_12_0_100.

Введение

Предприятия горнодобывающей и горно-перерабатывающей промышленности являются источником поступления тяжелых металлов и сопутствующих элементов в окружающую среду. В районах разработки рудных месторождений, размещения отвалов вскрышных пород и хвостохранилищ обогатительных фабрик формируются обширные геохимические аномалии, которые воздействуют на почвенно-растительный покров. В то же время способность растений накапливать элементы из подстилающих пород и рудных тел давно используется в биогеохимических методах поисков и разведки полезных ископаемых, где растительность служит естественным индикатором скрытого оруденения. Таким образом, определение элементного состава растений в горнопромышленных регионах необходимо как для оценки

масштабов техногенного загрязнения и разработки мероприятий по рекультивации нарушенных земель, так и для выявления перспективных рудопроявлений [1, 2].

Изучение круговорота химических элементов и определение путей их миграции в растительные организмы позволяет проследить различные геохимические процессы, а также определить их взаимосвязь с изменениями в окружающей среде. Химический состав растений напрямую связан с элементным составом среды их произрастания, а также отражает видовые и индивидуальные особенности каждого растения [3—5]. Такую особенность растительных организмов, с одной стороны, можно использовать для мониторинга состояния природной среды, восстановления нарушенных территорий и извлечения рассеянных элементов [6—8]. С другой стороны, накопление тяжелых металлов в растениях может привести к их попаданию в пищевую цепь и вызвать отравления у животных и людей, а также повлиять на популяцию организмов в экосистеме [9, 10].

В настоящее время для оценки накопления тяжелых металлов растительными объектами обычно используются методы атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), однако они требуют длительной и трудоемкой пробоподготовки, связанной с полным разрушением органической матрицы и переводом проб в жидкое состояние с использованием токсичных для аналитика и окружающей среды реактивов [11, 12]. Перевод растительных проб в раствор требует также контроля полноты разложения, поскольку высокое содержание органики и значительное количество соединений кремния в некоторых растениях могут препятствовать полному разложению [13, 14].

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) для определения тяжелых металлов в растениях обладает многочисленными преимуществами, включая простую и экспрессную подготовку проб, отсутствие загрязнения окружающей среды, одновременный анализ широкого спектра элементов [15, 16]. Эти особенности делают РФА особенно востребованным при массовых эколого-геохимических съемках на территориях горных отводов и перерабатывающих производств, где требуется оперативный анализ тысяч растительных образцов для оконтуривания техногенных ореолов рассеяния. Более того, РФА-спектрометры обладают долговременной стабильностью, что позволяет анализировать образцы с высокой точностью и воспроизводимостью в течение длительного периода времени. Однако для калибровки рентгенофлуоресцентного анализатора требуется набор стандартных образцов, имеющих схожую матрицу. Не смотря на то, что анализ микроэлементов в растениях является важной задачей, отсутствует достаточное количество стандартных образцов растений для градуировки приборов методом внешнего стандарта [17—19].

Как показано в исследовании [20], при сухом озолении растительных объектов можно использовать сертифицированные стандартные образцы (ССО) почв и горных пород, однако для оценки накопления тяжелых металлов растениями при кратковременном вегетационном эксперименте или при анализе гербарных образцов содержание золы в накопленной фитомассе может быть недостаточной для анализа [21—23]. Также при сухом озолении растительных объектов часть тяжелых металлов, таких как As, Zn, Hg, может улетучи-

ваться или оставаться на стенках тигля, в котором производилось озоление, что приведет к искажению результатов. Поэтому измерение содержания тяжелых металлов в пробах, не подвергшихся сухому озолению, или последовательное озоление растительных объектов и перевод зольного остатка в расплав в одном тигле видится более предпочтительным при анализе растительных проб.

Одной из особенностей изготовления искусственных образцов сравнения для анализа растительных объектов является то, что не представляется возможным использование твердых солей и оксидов металлов, поскольку зольность растений невелика и составляет единицы процентов [24, 25]. Так, например, для получения излучателя массой 5 г с содержанием анализируемого компонента 0,001% (типичным для таких элементов, как Ni, Cu, Ba, Cr, Mn в растениях) требуется 5 мг чистого вещества. Столь небольшая навеска приближается к пределу точности большинства лабораторных весов и затрудняет достижение равномерного распределения и однородности пробы. Такие малые навески также трудно распределить равномерно по всему объему анализируемого образца и добиться гомогенности. Чтобы избежать этого и сохранить матричное влияние, более предпочтительным является изготовление искусственных образцов сравнения путем внесения раствором интересующих элементов к сертифицированным стандартным образцам растений. Способами внесения добавок могут быть:

1) добавление к ССО растений растворов солей металлов и удаление растворителя при нагревании, при атмосферном давлении [26];

2) добавление растворов солей металлов к растительным ССО с последующим удалением растворителя при пониженном давлении на роторном испарителе. Пониженное давление может способствовать проникновению раствора в поры растений, обеспечивая более равномерное распределение вносимых компонентов после удаления растворителя [15, 27];

3) добавление растворов солей металлов к растительным ССО, выпаривание растворителя, озоление материала и сплавление зольного остатка с боратными плавнями в одном тигле [28].

Несмотря на то, что некоторые из описанных выше методов приготовления искусственных образцов сравнения встречаются в литературе, их систематическое сравнение ранее не проводилось. Поэтому для расширения диапазона измерений и уточнения градуировочных зависимостей при ограниченном числе стандартных образцов в настоящем исследовании сопоставлены представленные методы получения искусственных образцов сравнения для анализа растений.

Материалы

Реагенты и стандартные образцы

Тигли, агатовые ступки и пестики очищали этиловым спиртом. Платиновозолотые тигли очищали соляной кислотой (1:1). Измельченную целлюлозу с размером частиц менее 50 мкм использовали как связующее для прессованных излучателей. Смесь ультрачистого тетрабората лития ($Li_2B_4O_7$) и метабората лития ($LiBO_2$) в соотношении 50:50 применяли в качестве плавня для приготовления сплавленных дисков. Водный раствор бромида лития (LiBr) добавляли в пробу в качестве несмачивающей добавки.

Были использованы следующие стандартные образцы растений: стандартные образцы листьев березы ГСО 8923-2007 и травосмеси ГСО 8922-2007 (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия). Перечисленные ниже

сертифицированные стандартные образцы вносили в растительные ССО в виде водных растворов: ГСО 7835-2000 (Fe) и ГСО 7837-2000 (Zn) (ООО «ЭКРОСХИМ», Санкт-Петербург, Россия); ГСО 7107-94 (Ba) (АО «ЛенРеактив», Санкт-Петербург, Россия); многокомпонентный стандартный образец IV-STOCK-8 (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Fe, Pb, Sr, Zn) (Inorganic Ventures, Кристиансбург, США).

Оборудование и условия измерения

Сушильный шкаф (LF-60/350-VS-2, LOIP, Санкт-Петербург, Россия) использовался для сушки образцов. Выпаривание жидкости проводилось на роторном испарителе (RV 10, IKA, Штауфен, Германия), подключенном к вакуумному насосу (VACSTAR digital, IKA, Штауфен, Германия) и контроллеру (VC 10 lite, IKA, Штауфен, Германия). Образцы, связующее и плавень взвешивались на электронных весах (MSE124S-1CE-DU, Sartorius, Геттинген, Германия). Платиново-золотые тигли очищались в ультразвуковой ванне (UZV2.8, «Сапфир», Санкт-Петербург, Россия). В качестве перемешивающего устройства использовался лабораторный шейкер (Vortex Genius 3, IKA, Штауфен, Германия). Для создания дисков из плавленого стекла использовалась муфельная печь (LT 9/14, Nabertherm, Лилиенталь, Германия), а для получения излучателей прессованием автоматический пресс (PP 40, Retsch, Хан, Германия).

Содержание тяжелых металлов в тестовом наборе образцов определяли методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICPE-9000, Shimadzu, Киото, Япония) после мокрого озоления. Разложение органического вещества проводилось смесью азотной и плавиковой кислот и пероксида водорода в системе микроволнового разложения (Multiwave 3000, Anton Paar, Грац, Австрия) в соответствии со стандартом ГОСТ Р 54214-2015 (Биотопливо твердое. Определение микроэлементов).

Равномерность распределения добавок после испарения растворителя оценивали с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа (ZEM 20, Zeptools, Тунлин, Китай).

Исследования выполнялись при помощи волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра (XRF-1800, Shimadzu, Киото, Япония), оснащенного рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Спектрометр представляет собой сканирующий прибор с измерительным каналом на основе гониометра, охватывающий диапазон элементов от Be до U. Основные параметры работы спектрометра при определении содержания металлов в растениях в ходе анализа: напряжение и ток рентгеновской трубки — 60 кВ, 60 мА; кристалл-анализатор — LiF, сцинтилляционный детектор (NaI(Tl)), диапазон сканирования — 10—90°; шаг сканирования — 0,1°; общее время сканирования 1200 с; среда — вакуум.

Методы

В рентгенофлуоресцентном анализе весь процесс можно разделить на несколько этапов, которые являются источником общей неопределенности анализа, а именно градуировка прибора, отбор проб, подготовка образцов к анализу и непосредственно сам спектрометрический анализ. Погрешности, связанные с подготовкой образцов, накладываются на погрешности измерения, тем самым увеличивая общий бюджет неопределенности проведения анализа [29]. Таким образом, ввиду хорошей стабильности прибора и экспериментальных, и теоретических алгоритмов коррекции наибольшая неопределенность измерений в рентгенофлуоресцентном анализе обыч-

но связана с пробоподготовкой как анализируемых, так и стандартных образцов [30]. Это указывает на то, что процедура подготовки образца является наиболее важным этапом анализа, который сильно влияет на окончательный количественный результат.

Ниже представлено три различных способа подготовки искусственных образцов сравнения растений для рентгенофлуоресцентного анализа растительных объектов.

Получение образцов сравнения путем добавления к ССО растений растворов солей металлов, выпаривание при атмосферном давлении и прессование полученного материала

Для сохранения влияния матрицы, получения схожей плотности излучателя и сохранения межэлементного влияния было решено готовить искусственные образцы сравнения на основе сертифицированных стандартных образцов растений.

Такой метод пробоподготовки — самый простой в реализации, не требует специального лабораторного оборудования и является наиболее быстрым из рассматриваемых способов подготовки искусственных образцов сравнения растений.

Порядок получения излучателей с известной концентрацией путем добавления к ССО растений растворов солей металлов и выпаривание жидкости при нагревании при атмосферном давлении был следующим:

1) пробы ССО растений, высушенных при 70 °С, массой 5,000±0,001 г помещались в лабораторный стакан;

2) к пробе приливался раствор ССО ионов определяемых элементов и 50 см^3 деионизированной воды. Расчет объема (см^3) внесения жидкого компонента осуществлялся по формуле

$$V = \frac{(C - C_0) \cdot m}{100 \cdot X}, \qquad (1)$$

где C — концентрация элемента в искусственном образце сравнения, масс. %; C_0 — концентрация элемента в сертифицированном стандартном образце, масс. %; m — масса целлюлозы (флюса в случае сплавления) и сертифицированного стандартного образца растений, г; X — концентрация элемента в жидком ССО, г/см^3;

3) растворитель выпаривался на нагревательной плитке при атмосферном давлении и температуре 90±5 °С. Высушивание и перемешивание образца происходило до тех пор, пока смесь не приобретала консистенцию густой пасты;

4) полученный остаток переносился в бюкс и досушивался в сушильном шкафу при температуре 70 °С до постоянной массы;

5) от полученного материала отбиралась навеска массой 4,000±0,001 г и смешивалась с 1,000±0,001 г измельченной целлюлозы в шейкере;

6) полученная смесь прессовалась при усилии 15 т в пресс-форме диаметром 32 мм.

Получение образцов сравнения путем добавления к ССО растений растворов солей металлов, выпаривание при пониженном давлении и прессование полученного материала

Такой способ подготовки искусственных образцов сравнения должен позволить получить более равномерное распределение кристаллов в сравнении со способом упаривания при атмосферном давлении. При вакуумном выпаривании раствор ионов металлов лучше попадает в поры растений и осаждение элементов протекает в том числе внутри порового пространства.

Порядок получения излучателей с известной концентрацией путем добавления к ССО растений растворов солей металлов, выпаривания при пониженном давлении в ротационном испарителе и прессования полученного материала был следующим:

1) брались навески ССО растений, высушенных при 70 °С, массой 5,000± ±0,001 г и помещались в круглодонную колбу ротационного испарителя;

2) в круглодонную колбу приливался раствор ССО ионов определяемых элементов, а также 100 см^3 деионизированной воды. Расчет объема внесения жидкого компонента осуществлялся по формуле (1);

3) вода отгонялась при пониженном давлении (72 мбар) и температуре 40 °С. Высушивание и перемешивание образца происходило до тех пор, пока смесь не приобретала консистенцию густой пасты;

4) полученный остаток переносился в бюкс и высушивался при температуре 70 °С до постоянной массы;

5) от полученного материала отбиралась навеска массой 4,000±0,001 г и смешивалась с 1,000±0,001 г измельченной целлюлозы в шейкере;

6) полученная проба прессовалась при усилии 15 т в пресс-форме диаметром 32 мм.

Получение образцов сравнения путем добавления к ССО растений растворов солей металлов, озоление растительного материала и сплавление зольного остатка в одном тигле

Пробоподготовка, заключающаяся в получении сплавленных дисков образцов с флюсами, позволяет получить более гомогенные излучатели в сравнении с порошковыми пробами. Сплавленные стеклянные диски подходят как для анализа основных, так и для определения малых элементов, поскольку пробоподготовка путем сплавления уменьшает матричные эффекты, устраняет влияние на результаты измерений размеров частиц и обеспечивает однородность образов. Также искусственные образцы сравнения, полученные таким способом, не склонны к деградации и обеспечивают долговременную стабильность концентраций при правильном хранении, в отличие от излучателей, полученных прессованием растительного материала [31, 32]. Однако такой способ подготов-

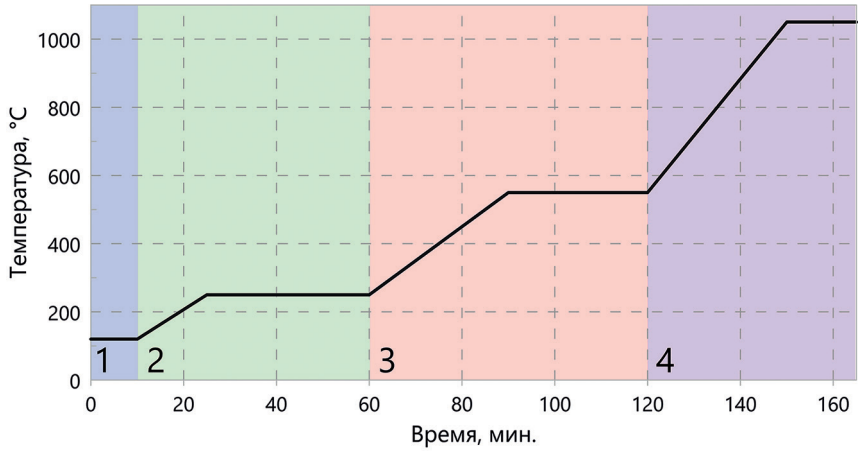


Рис. 1. Температурная программа сплавления [составлено авторами]
Fig. 1. Fusion temperature program [created by the authors]



Рис. 2. Блок-схема получения излучателей [составлено авторами]
Fig. 2. Flowchart for the preparation of emitters [created by the authors]

ки искусственных образцов сравнения растений является наиболее трудоемким и продолжительным.

Порядок получения излучателей с известной концентрацией путем добавления к ССО растений растворов солей металлов, выпаривания жидкости, озоления растительного материала и сплавления зольного остатка с боратными флюсами в одном тигле:

1) в чистый и сухой Pt-Au тигель бралась навеска высушенного флюса 2,500±0,001 г;

2) на высушенный флюс помещалась навеска ССО массой 2,500±0,001 г;

3) в качестве добавочного компонента брались ССО ионов определяемых элементов с аттестованным значением концентрации. Расчет объема внесения жидкого компонента осуществлялся по формуле (1);

4) при добавлении свыше 1 $см^3$ жидкости к пробе тигли ставились на нагревательную плитку для выпаривания жидкости, не допуская кипения;

5) после предварительного выпаривания проба помещалась в муфельную печь. Температурная программа работы муфельной печи представлена на рис. 1.

Сплавление образцов, содержащих жидкие компоненты, требует постепенного удаления влаги, чтобы избежать негативных последствий: потери анализируемого компонента вместе с парами и каплями воды и возможного повреждения внутренних стенок печи, поскольку флюс может растворить футеровку [33]. По этой причине на первом этапе (см. рис. 1) проба помещалась в печь, нагретую до 120 °С, и выдерживалась 10 мин. для окончательного удаления влаги. На втором этапе происходил постепенный

нагрев тиглей до температуры 250 °С и выдерживание в течение 25 мин для медленного удаления летучих органических соединений из проб растений. На третьем этапе происходил рост температуры до 550 °С и выдерживание в течение 30 мин для полного озоления растительных проб. Далее, на четвертом этапе температура поднималась до 1050 °С для расплавления флюса и перевода зольного остатка в расплав. При этой температуре производилось перемешивание пробы и визуальный контроль полноты перехода в расплав зольного остатка;

6) после полного растворения зольного остатка во флюсе тигель извлекался из печи и устанавливался на подставку из шамотного кирпича, где остывал на воздухе;

7) после остывания до комнатной температуры производился визуальный контроль полученных излучателей. При визуальных дефектах (недорастворение пробы, растрескивание диска и т.п.) излучатели переплавлялись.

Упрощенные схемы получения эталонных образцов с известной концентрацией представлены на рис. 2.

Как видно из блок-схемы, методы получения образцов с известной концентрацией 1 и 2 очень похожи, за исключением второго этапа. Первый метод включает выпаривание растворителя при повышенной температуре и атмосферном давлении, тогда как второй метод включает выпаривание растворителя при 40 °С и пониженном давлении. Третий метод получения излучателей с известной концентрацией значительно отличается от первых двух и заключается в последовательном выпаривании жидкости, озолении растительного материала и сплавлении золы растений с боратным флюсом в одном тигле с последующим получением сплавленных дисков.

В настоящем исследовании качество калибровки для обучающего набора образцов и прогнозирование концентрации для тестового набора оценивали с использованием значений коэффициента детерминации и относительной стандартной ошибки.

Коэффициент детерминации (R^2) отражает степень связи между зависимой и независимой переменными. Он рассчитывается по следующей формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \widehat{y}_i\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \overline{y}_i\right)^2}. \qquad (2)$$

Относительная стандартная ошибка (*RSE*) показывает величину стандартной ошибки оценки относительно предсказанного значения. Этот показатель, выраженный в процентах, дает оценку надежности или точности данной статистической оценки. *RSE* рассчитывается по формуле

$$RSE = 100 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{\left(\frac{y_i - \widehat{y}_i}{\widehat{y}_i}\right)^2}{N-1}}. \qquad (3)$$

Предел обнаружения (*LoD*) показывает минимальную концентрацию вещества в пробе, аналитический сигнал от которой можно надежно отличить от фонового сигнала. *LoD* рассчитывался по формуле

$$LoD = 3{,}3\frac{\sigma}{S}. \qquad (4)$$

В формулах (2) — (4): N — количество образцов в обучающей или тестовой выборке; y_i — значения концентрации, полученные в соответствии с аттестованными методиками; $\overline{y}_i$ — среднее арифметическое значение показателя, заданное в соответствии с аттестованной методикой; $\widehat{y}_i$ — предсказанная концентрация; σ — стандартное отклонение; S — наклон градировочной характеристики [34].

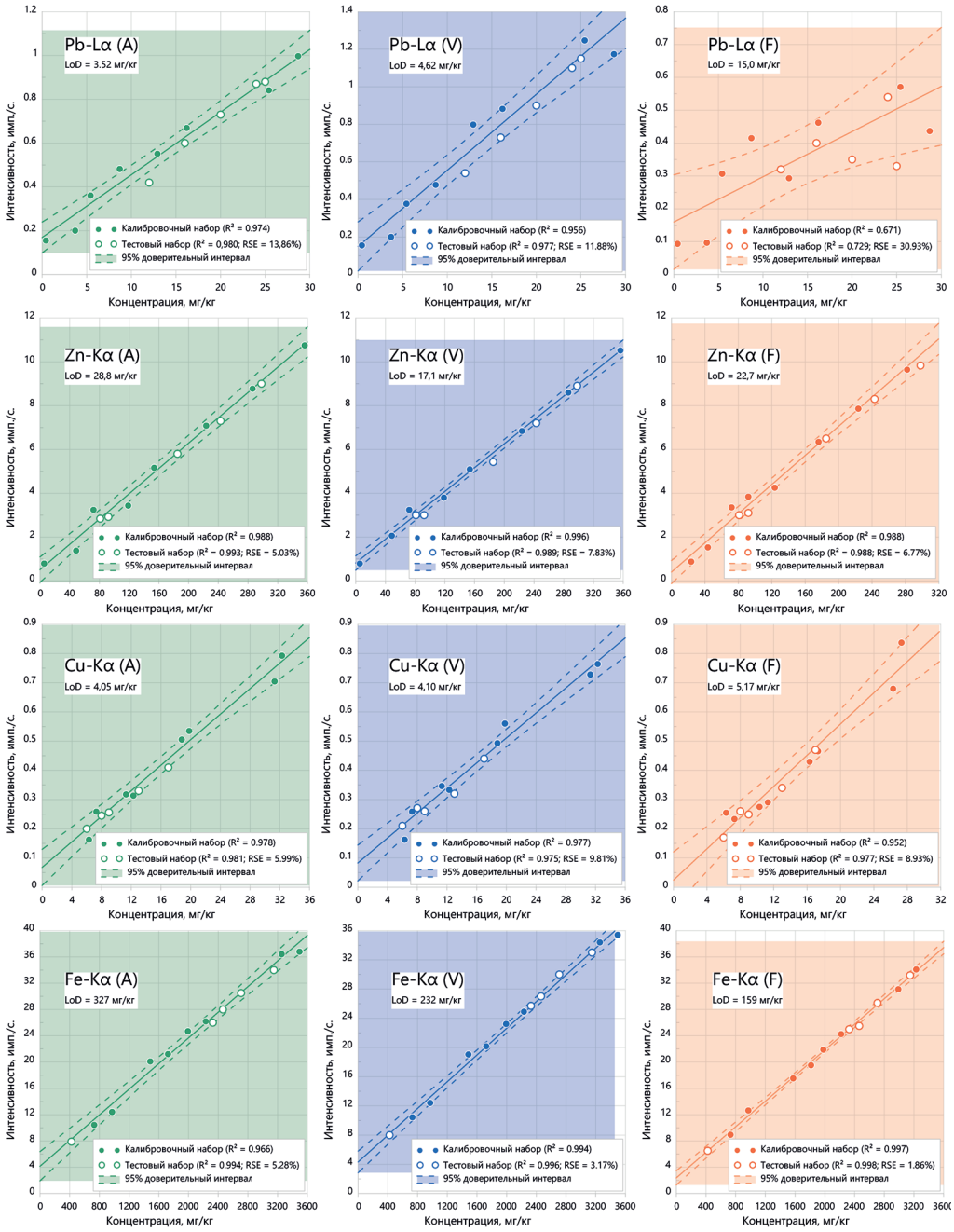


Рис. 3. Результаты проведения калибровки по Pb, Zn, Cu и Fe (A — для подготовки проб путем выпаривания при атмосферном давлении; V — для подготовки проб путем выпаривания при пониженном давлении; F — для подготовки проб путем сплавления) [составлено авторами]

Fig. 3. Calibration results for Pb, Zn, Cu, and Fe (A — sample preparation by evaporation at atmospheric pressure; V — sample preparation by evaporation at reduced pressure; F — sample preparation by fusion) [created by the authors]

Результаты и обсуждение

Результаты анализа образцов сравнения

Калибровка рентгенофлуоресцентного спектрометра проводилась по 9 элементам, Sr, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Cr и Ba при помощи образцов, полученных каждым из представленных выше способов. Для проведения измерений были подготовлено по 2 образца, каждый из которых анализировался 3 раза. По полученным результатам измерений были определены средние значения, среднеквадратическое отклонение и 95%-ный доверительный интервал, рассчитанный по остаточному стандартному отклонению с использованием взвешенного метода наименьших квадратов.

Для проверки результатов калибровки использовался тестовый набор, состоящий из 5 образцов растений, выращенных на искусственных почвах в лабораторных условиях [24]. Содержание тяжелых металлов в пробах тестового набора определялось методом ICP-OES, как представлено в исследованиях [23, 35].

Градуировочные графики, а также результаты анализа тестового набора по Pb, Zn, Cu и Fe представлены на рис. 3.

Как видно на рисунке, коэффициент детерминации для калибровок по всем элементам относительно высок и составляет не менее 0,95, что является удовлетворительным значением для количественного анализа [36, 37]. Исключением является калибровка по свинцу с пробоподготовкой методом сплавления. Неудовлетворительные результаты калибровки по свинцу с использованием образцов, полученных сплавлением, связаны с потерями этого элемента при нагревании, что также видно по снижению интенсивности аналитического сигнала в сравнении с другими способами подготовки проб (содержание элементов при разных способах пробоподготовки для всех элементов было близким).

Из рис. 3 также видно, что результаты анализа проб тестового набора имеют высокий коэффициент детерминации относительно линии тренда, построенной по данным тестового набора, и практически все находятся в пределах 95% доверительного интервала градуировочных графиков. Усредненный коэффициент детерминации для проб тестового набора при использовании для калибровки образцов сравнения, полученных путем упаривания при атмосферном давлении, получился равным 0,974; упариванием при пониженном давлении — 0,972; а для образцов, полученных сплавлением — 0,849. Такой низкий усредненный коэффициент детерминации для проб, полученных путем сплавления, связан с результатами анализа свинца. Если убрать его из расчета, то усредненный коэффициент детерминации составит 0,986.

Для оценки качества калибровок рассчитывался усредненный коэффициент отчуждения для каждого из способов пробоподготовки, по всем элементам, как для искусственных образцов сравнения, которые использовались для калибровки, так и для образцов тестового набора, по формуле [36]

$$A = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(1-R_c^2\right)+\sum_{i=1}^{n}\left(1-R_t^2\right)}{2\cdot n}, \quad (5)$$

где n — количество проанализированных элементов; R_c^2 — коэффициент детерминации для искусственных образцов сравнения; R_t^2 — коэффициент детерминации для образцов тестового набора.

Для градуировочных характеристик на основе образцов, полученных путем упаривания при атмосферном давлении, значение A получилось равным 0,0227; на основе образцов, полученных упариванием при пониженном давлении — 0,0219; а для образцов, полученных сплавлением — 0,1013. Однако если исклю-

чить из расчета последнего значения коэффициент отчужденности по свинцу, значение составит 0,0155.

Таким образом, все способы подготовки искусственных образцов сравнения являются удовлетворительными и имеют близкие усредненные значения коэффициента отчуждения. Также, как видно из рис. 3, результаты анализа проб тестового набора лежат в пределах 95% доверительного интервала градуировочных графиков и имеют высокие коэффициенты детерминации, что тоже подтверждает возможность использования полученных излучателей с известной концентрацией для количественного рентгенофлуоресцентного анализа. Стоит отметить, что подготовка проб

Состав частиц в пробах искусственных образцов сравнения [составлено авторами]
Particle composition of artificial reference samples [created by the authors]

Spectrum	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	Cu	Zn	O
Рис. 4, *а* (Spectrum 1)							71,5				28,5
Рис. 4, *а* (Spectrum 3)				2,17		52,0		6,80	9,31	9,86	19,8
Рис. 4, *а* (Spectrum 4)					0,20		69,8		1,55		28,5
Рис. 4, *а* (Spectrum 10)				46,7							53,3
Рис. 4, *б* (Spectrum 1)	5,17		10,4	32,8			0,93		0,80	0,78	49,2
Рис. 4, *б* (Spectrum 2)		0,68	13,5	29,8		1,17	2,60	3,61			48,7
Рис. 4, *б* (Spectrum 4)							69,1		2,62		28,3
Рис. 4, *б* (Spectrum 5)		0,95	14,1	28,9		1,57	1,52	2,93	0,89	0,94	48,3

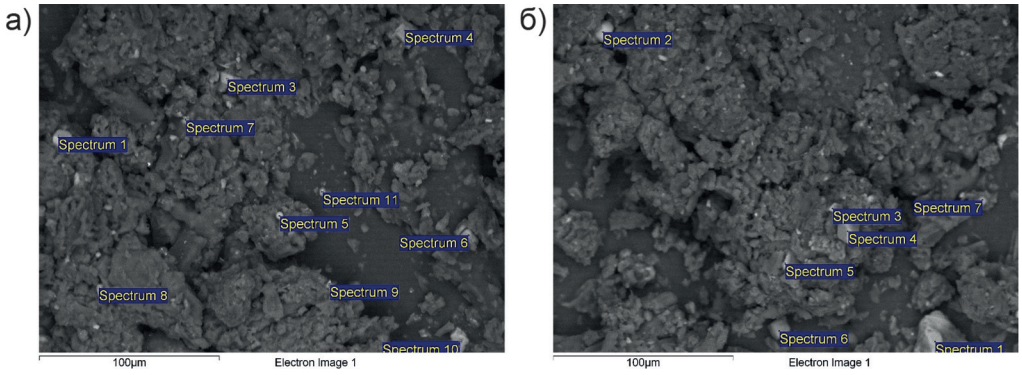


Рис. 4. Результаты сканирующей электронной микроскопии искусственных образцов сравнения растений (при упаривании раствора в стакане (а); при упаривании раствора в ротационном испарителе (б)) [составлено авторами]

Fig. 4. Scanning electron microscopy (SEM) results for artificial plant reference samples: (evaporation of the solution in a beaker (a); evaporation of the solution in a rotary evaporator (b)) [created by the authors]

растений путем сплавления хотя и имеет ряд преимуществ, таких как длительная стабильность и полная гомогенность, но в связи с трудоемкостью процесса, большой продолжительностью и отсутствием возможности проанализировать свинец таким способом ее сложно назвать оптимальной.

Анализ равномерности распределения добавок в образцах, полученных путем выпаривания

Для проверки гипотезы, что выпаривание под вакуумом приведет к более равномерному распределению добавок, был проведен анализ полученного материала методом электронной микроскопии.

На рис. 4 видно, что в образцах присутствуют как довольно крупные частицы (размером десятки микрометров), влияющие на результаты рентгенофлуоресцентного анализа, так и множество мелких частиц размером менее 1 мкм, равномерно распределенных по объему анализируемого материала, состав которых не отразится на результатах количественного определения.

В таблице представлено содержание элементов некоторых из частиц, состав которых отличается от состава органической матрицы.

По данным таблицы, основными компонентами крупных частиц являются соединения, содержащие Si, Ca, Al и K. Данные элементы не являются основными добавками, а содержатся в тканях растений изначально. Похожая картина была получена при проведении картирования для обоих образцов (рис. 5).

Как можно видеть из рис. 5, элементы, содержащиеся в зольном остатке растений, сосредоточены в отдельных частицах, размером несколько десятков микрометров. Основными добавками к ССО растений были железо и цинк, однако, как следует из таблицы и рис. 5, эти элементы находятся в составе мелких частиц и распределены по анализируемому материалу равномерно.

Существенных различий в распределении элементов в зависимости от способа подготовки проб не обнаружено. Следовательно, небольшие различия в усредненном коэффициенте отчужденности не связаны со способом упаривания. Причиной полученных расхождений может являться постоянное перемешивание ССО растений в растворе ионов анализируемых элементов при удалении растворителя при пониженном давлении в ротационном испарителе, приводящее к равномерному распределению добавок по материалу растительного образца.

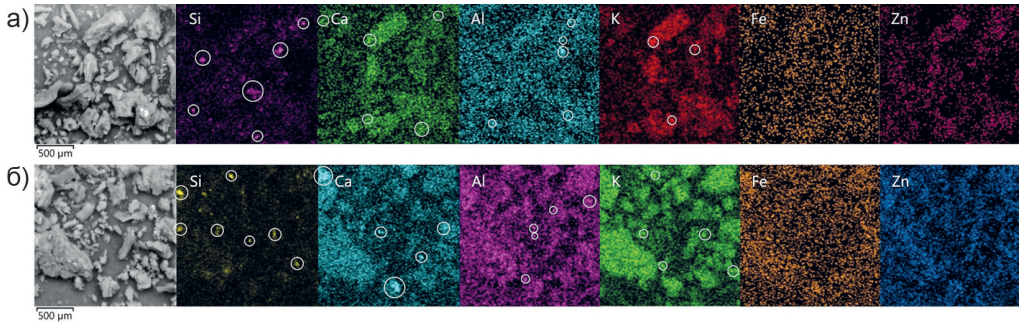


Рис. 5. Результаты проведения картирования искусственных образцов сравнения растений (при упаривании раствора в ротационном испарителе (а); при упаривании раствора в стакане (б)) [составлено авторами]

Fig. 5. Elemental mapping results for artificial plant reference samples: evaporation of the solution in a rotary evaporator (a); evaporation of the solution in a beaker (b) [created by the authors]

Заключение

Данное исследование продемонстрировало эффективность трех методов приготовления искусственных образцов сравнения растительных материалов для калибровки рентгенофлуоресцентных спектрометров при определении тяжелых металлов. Это подтверждается высокими коэффициентами детерминации градуировочных кривых (R^2 > 0,95), а также результатами анализа образцов тестового набора, содержание металлов в которых было определено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Показано, что все три рассмотренных метода приготовления искусственных образцов сравнения могут использоваться для количественного анализа металлов в растениях. Исключение составляет определение содержания свинца в образцах, приготовленных методом сплавления с боратными плавнями.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что способ удаления растворителя мало влияет на распределение вносимых элементов, тогда как основным источником неоднородности являются собственные минеральные компоненты растений. Хотя выпаривание при пониженном давлении не показало значительных преимуществ перед атмосферным выпариванием в отношении распределения внесенных компонентов, постоянное перемешивание в ротационном испарителе способствует несколько лучшей общей воспроизводимости, о чем свидетельствуют более низкий коэффициент отчуждения и относительная стандартная ошибка для тестовых образцов. Таким образом, каждый из представленных методов может быть использован для расширения диапазонов калибровки в условиях ограниченной доступности сертифицированных стандартных образцов. Описанные подходы также согласуются с принципами «зеленой» химии, поскольку минимизируют использование токсичных реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Papazotos P., Vasileiou E., Perraki M.* The synergistic role of agricultural activities in groundwater quality in ultramafic environments: the case of the Psachna basin, central Euboea, Greece // Environmental Monitoring and Assessment. 2019, vol. 191, no. 5, article 317. DOI: 10.1007/s10661-019-7430-3.

2. *Danilov A. S.*, *Lozovaya A. S.* Criteria-assessment tools for inventory of accumulated environmental harm objects // Sustainable Development of Mountain Territories. 2024, vol. 16, no. 3, pp. 861—872. DOI: 10.21177/1998-4502-2024-16-3-861-872.

3. *Быкова М. В.*, *Малюхин Д. М.*, *Нагорнов Д. О.*, *Дука А. А.* Комплексная утилизация осадков городских сточных вод с получением техногенного почвогрунта // Записки Горного института. — 2024. — Т. 267. — С. 453—465.

4. *Матвеева В. А.*, *Лукьянова А. В.* Оценка эффективности использования флюсового известняка Сокольско-Ситовского месторождения в качестве мелиоранта для нейтрализации кислых почв // Геология и геофизика Юга России. — 2023. — Т. 13. — № 3. — С. 153—166. DOI: 10.46698/VNC.2023.26.57.012.

5. *Чукаева М. А.*, *Сапелко Т. В.* Оценка экологического состояния водных экосистем по изучению донных отложений озер // Записки Горного института. — 2025. — Т. 271. — С. 53—62.

6. *Tognacchini A., Rosenkranz T., van der Ent A., Machinet G. E., Echevarria G., Puschenreiter M.* Nickel phytomining from industrial wastes: Growing nickel hyperaccumulator plants on galvanic sludges // Journal of Environmental Management. 2020, vol. 254, article 109798. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109798.

7. *Krämer U.* Metal hyperaccumulation in plants // Annual Review of Plant Biology. 2010, vol. 61, no. 1, pp. 517—534. DOI: 10.1146/annurev-arplant-042809-112156.

8. *Alekseenko V. A.*, *Shvydkaya N. V.*, *Alekseenko A. V.*, *Machevariani M. M.*, *Bech J.*, *Pashkevich M. A.*, *Puzanov A. V.*, *Nastavkin A. V.*, *Roca N.* Element accumulation patterns of native plant species under the natural geochemical stress // Plants. 2021, vol. 10, no. 1, pp. 1—18. DOI: 10.3390/plants10010033.

9. *Martin R. R.*, *Sham T. K.*, *Wong Won G., Jones K. W., Feng H.* Synchrotron X-ray fluorescence and secondary ion mass spectrometry in tree ring microanalysis: Applications to dendroanalysis // X-Ray Spectrometry. 2001, vol. 30, no. 5, pp. 338—341. DOI: 10.1002/xrs.507.

10. *Ganbaatar A., Borowski G., Ivanov A., Matveeva V.* Study of dust emissions at the waste storage facility of copper-molybdenum ore enrichment // Advances in Science and Technology Research Journal. 2025, vol. 19, no. 7, pp. 280—289. DOI: 10.12913/22998624/204214

11. *Koel M., Kaljurand M.* Application of the principles of green chemistry in analytical chemistry // Pure and Applied Chemistry. 2006, vol. 78, no. 11, pp. 1993—2002. DOI: 10.1351/pac200678111993.

12. *Petrov D. S.*, *Korotaeva A. E.*, *Pashkevich M. A.*, *Chukaeva M. A.* Assessment of heavy metal accumulation potential of aquatic plants for bioindication and bioremediation of aquatic environment // Environmental Monitoring and Assessment. 2023, vol. 195, no. 1, article 122. DOI: 10.1007/s10661-022-10750-0.

13. *Hoenig M., Baeten H., Vanhentenrijk S., Vassileva E., Quevauviller P.* Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods // Analytica Chimica Acta. 1998, vol. 358, no. 1, pp. 85—94. DOI: 10.1016/s0003-2670(97)00594-1.

14. *Luyckx M., Hausman J.-F., Lutts S., Guerriero G.* Silicon and plants: Current knowledge and technological perspectives // Frontiers in Plant Science. 2017, vol. 8, article 411. DOI: 10.3389/fpls.2017.00411.

15. *Beláková M., Havránek E., Bumbálová A.* Heavy metals and some other elements in medicinal plants. Determined by X-ray fluorescence analysis // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters. 1995, vol. 201, no. 5, pp. 431—437. DOI: 10.1007/BF02164219.

16. *Byers H. L.*, *Mchenry L. J.*, *Grundl T. J.* XRF techniques to quantify heavy metals in vegetables at low detection limits // Food Chemistry: X. 2018, vol. 1, article 100001. DOI: 10.1016/j.fochx.2018.1000.

17. *Almeida J. S.*, *Meira L. A.*, *Oliveira M. S.*, *Teixeira L. S. G.* Direct multielement determination of Cd, Pb, Fe, and Mn in ground coffee samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry // X-Ray Spectrometry. 2021, vol. 50, no. 1, pp. 2—8. DOI: 10.1002/xrs.3182.

18. *Fiamegos Y., Papoci S., Dumitrascu C., Ghidotti M., Zdiniakova T., Ulberth F., de la Calle Guntiñas M. B.* Are the elemental fingerprints of organic and conventional food different? ED-XRF as screening technique // Journal of Food Composition and Analysis. 2021, vol. 99, article 103854. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.103854.

19. *Vasileva I. E.*, *Shabanova E. V.* Plant-matrix reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements in geochemistry, ecology, agriculture and pharmacology // Journal of Analytical Chemistry. 2021, vol. 76, no. 2, pp. 137—155. DOI: 10.1134/S1061934821020143.

20. *Фарков П. М.*, *Финкельштейн А. Л.* Рентгенофлуоресцентное определение содержания элементов в образцах байкальской рыбы // Аналитика и контроль. — 2002. — Т. 6. — № 4. — С. 485—489.

21. *Рудзиш Э. Р.*, *Петрова Т. А.* Перспективы использования нетрадиционных мелиорантов для формирования растительного покрова на рекультивируемых территориях // Горный журнал. — 2023. — Т. 9. — С. 75—82. DOI: 10.17580/gzh.2023.09.11.

22. *Purwadi I.*, *Casey L. W.*, *Ryan C. G.*, *Erskine P. D.*, *Ent A.* X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) for metallome analysis of herbarium specimens // Plant Methods. 2022, vol. 18, no. 1, article 139. DOI: 10.1186/s13007-022-00958-z.

23. *Петрова Т. А.*, *Епишина А. Д.* Оценка негативного воздействия рассолов калийных производств на почвенный покров путем моделирования процесса их разлива в естественных условиях // Устойчивое развитие горных территорий. — 2025. — Т. 17. — № 2. — С. 616—626. DOI: 10.21177/1998-4502-2025-17-2-616-626.

24. *Харько П. А.*, *Данилов А. С.* Оценка эффективности нейтрализации и очистки кислых вод от металлов золой при использовании альтернативного топлива из коммунальных отходов // Записки Горного института. — 2025. — Т. 274. — С. 167—176.

25. *Lima L. H.* V., *da Silva F. B. V., Echevarria G., do Nascimento C. W. A.* The use of a portable X-ray fluorescence spectrometer for measuring nickel in plants: sample preparation and validation // Environmental Monitoring and Assessment. 2024, vol. 196, no. 6, article 540. DOI: 10.1007/s10661-024-12706-y.

26. *Григорьев А.* Рентгенофлуоресцентный анализ растительных материалов, способы добавок и внешнего стандарта // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. — 2012. — № 144. — С. 82—91.

27. *Alben K. T.* Standards prepared by rotary evaporation for analysis of granular activated carbon by scanning electron microscopy-energy-dispersive x-ray fluorescence // Analytical Chemistry. 1985, vol. 57, no. 13, pp. 2545—2548. DOI: 10.1021/ac00290a025.

28. *Garivait S., Quisefit J. P., Chateaubourg P., Malingre G.* Multi-element analysis of plants by WDXRF using the scattered radiation correction method // X-Ray Spectrometry. 1997, vol. 26, no. 5, pp. 257—264. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199709)26:5<257::AID-XRS199>3.0.CO;2-6.

29. *Korol W., Bielecka G., Rubaj J., Walczyński S.* Uncertainty from sample preparation in the laboratory on the example of various feeds // Accreditation and Quality Assurance. 2015, vol. 20, no. 1, pp. 61—66. DOI: 10.1007/s00769-014-1096-x.

30. *Devi R. P. S.*, *Trupti A. C.*, *Nicy A.*, *Dalvi A. A.*, *Swain K. K.*, *Wagh D. N.*, *Verma R.* Evaluation of uncertainty in the energy dispersive X-ray fluorescence determination of platinum in alumina // Analytical Methods. 2015, vol. 7, no. 12, pp. 5345—5351. DOI: 10.1039/c5ay00547g.

31. *Injuk J., Van Grieken R.* Sample preparation for X-ray fluorescence analysis // Encyclopedia of Analytical Chemistry. 2000. DOI: 10.1002/9780470027318.a6806m.

32. *Marguí E., Queralt I., Hidalgo M.* Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2009, vol. 28, no. 3, pp. 362—372. DOI: 10.1016/j.trac.2008.11.011.

33. *Sverchkov I. P.*, *Gembitskaya I. M.*, *Povarov V. G.*, *Chukaeva M. A.* Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis // Talanta. 2023, vol. 252, article 123820. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123820.

34. *Chatfield M., Marquart-Wilson L., Dobson A., Farewell D.* Mean relative error and standard relative deviation // Statistica Neerlandica. 2025, vol. 79, no. 1. DOI: 10.1111/stan.70001.

35. *Wan Y., Peng M., Wang Y.-P.* Assessment of heavy metal concentrations in roadside soils and plants around the Dexing copper mine: implications for environmental management and remediation // Environmental Monitoring and Assessment. 2024, vol. 196, no. 3, article 251. DOI: 10.1007/s10661-024-12422-7.

36. *Asuero A. G.*, *Sayago A.*, *González A. G.* The correlation coefficient: An overview // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2006, vol. 36, no. 1, pp. 41—59. DOI: 10.1080/10408340500526766.

37. *Stalikas C., Sakkas V.* From a glimpse into the key aspects of calibration and correlation to their practical considerations in chemical analysis // Microchimica Acta. 2024, vol. 191, article 81. DOI: 10.1007/s00604-023-06157-4. ГИАБ

REFERENCES

1. Papazotos P., Vasileiou E., Perraki M. The synergistic role of agricultural activities in groundwater quality in ultramafic environments: the case of the Psachna basin, central Euboea, Greece. *Environmental Monitoring and Assessment.* 2019, vol. 191, no. 5, article 317. DOI: 10.1007/s10661-019-7430-3.

2. Danilov A. S., Lozovaya A. S. Criteria-assessment tools for inventory of accumulated environmental harm objects. *Sustainable Development of Mountain Territories.* 2024, vol. 16, no. 3, pp. 861—872. DOI: 10.21177/1998-4502-2024-16-3-861-872.

3. Bykova M. V., Malyukhin D. M., Nagornov D. O., Duka A. A. Comprehensive utilization of urban wastewater sludge with production of technogenic soil. *Journal of Mining Institute.* 2024, vol. 267, pp. 453—465. [In Russ].

4. Matveeva V. A., Lukyanova A. V. Evaluation of the effectiveness of the use of fluxing limestone of Sokol-Sitov deposit as a ameliorant for the neutralization of acidic soils. *Geology and Geophysics of the South of Russia.* 2023, vol. 13, no. 3, pp. 153—166. [In Russ]. DOI: 10.46698/VNC.2023.26.57.012.

5. Chukaeva M. A., Sapelko T. V. Assessment of the ecological state of aquatic ecosystems by studying lake bottom sediments. *Journal of Mining Institute.* 2025, vol. 271, pp. 53—62. [In Russ].

6. Tognacchini A., Rosenkranz T., van der Ent A., Machinet G. E., Echevarria G., Puschenreiter M. Nickel phytomining from industrial wastes: Growing nickel hyperaccumulator plants on galvanic

sludges. *Journal of Environmental Management.* 2020, vol. 254, article 109798. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109798.

7. Krämer U. Metal hyperaccumulation in plants. *Annual Review of Plant Biology*. 2010, vol. 61, no. 1, pp. 517—534. DOI: 10.1146/annurev-arplant-042809-112156.

8. Alekseenko V. A., Shvydkaya N. V., Alekseenko A. V., Machevariani M. M., Bech J., Pashkevich M. A., Puzanov A. V., Nastavkin A. V., Roca N. Element accumulation patterns of native plant species under the natural geochemical stress. *Plants*. 2021, vol. 10, no. 1, pp. 1—18. DOI: 10.3390/plants10010033.

9. Martin R. R., Sham T. K., Wong Won G., Jones K. W., Feng H. Synchrotron X-ray fluorescence and secondary ion mass spectrometry in tree ring microanalysis: Applications to dendroanalysis. *X-Ray Spectrometry*. 2001, vol. 30, no. 5, pp. 338—341. DOI: 10.1002/xrs.507.

10. Ganbaatar A., Borowski G., Ivanov A., Matveeva V. Study of dust emissions at the waste storage facility of copper-molybdenum ore enrichment. *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2025, vol. 19, no. 7, pp. 280—289. DOI: 10.12913/22998624/204214

11. Koel M., Kaljurand M. Application of the principles of green chemistry in analytical chemistry. *Pure and Applied Chemistry*. 2006, vol. 78, no. 11, pp. 1993—2002. DOI: 10.1351/pac200678111993.

12. Petrov D. S., Korotaeva A. E., Pashkevich M. A., Chukaeva M. A. Assessment of heavy metal accumulation potential of aquatic plants for bioindication and bioremediation of aquatic environment. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2023, vol. 195, no. 1, article 122. DOI: 10.1007/s10661-022-10750-0.

13. Hoenig M., Baeten H., Vanhentenrijk S., Vassileva E., Quevauviller P. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods. *Analytica Chimica Acta*. 1998, vol. 358, no. 1, pp. 85—94. DOI: 10.1016/s0003-2670(97)00594-1.

14. Luyckx M., Hausman J.-F., Lutts S., Guerriero G. Silicon and plants: Current knowledge and technological perspectives. *Frontiers in Plant Science*. 2017, vol. 8, article 411. DOI: 10.3389/fpls.2017.00411.

15. Beláková M., Havránek E., Bumbálová A. Heavy metals and some other elements in medicinal plants. Determined by X-ray fluorescence analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*. 1995, vol. 201, no. 5, pp. 431—437. DOI: 10.1007/BF02164219.

16. Byers H. L., Mchenry L. J., Grundl T. J. XRF techniques to quantify heavy metals in vegetables at low detection limits. *Food Chemistry: X*. 2018, vol. 1, article 100001. DOI: 10.1016/j.fochx.2018.1000.

17. Almeida J. S., Meira L. A., Oliveira M. S., Teixeira L. S. G. Direct multielement determination of Cd, Pb, Fe, and Mn in ground coffee samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*. 2021, vol. 50, no. 1, pp. 2—8. DOI: 10.1002/xrs.3182.

18. Fiamegos Y., Papoci S., Dumitrascu C., Ghidotti M., Zdiniakova T., Ulberth F., de la Calle Guntiñas M. B. Are the elemental fingerprints of organic and conventional food different? ED-XRF as screening technique. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2021, vol. 99, article 103854. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.103854.

19. Vasileva I. E., Shabanova E. V. Plant-matrix reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements in geochemistry, ecology, agriculture and pharmacology. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021, vol. 76, no. 2, pp. 137—155. DOI: 10.1134/S1061934821020143.

20. Farkov P. M., Finkelshtein A. L. Determination of element contents in Baikal fish samples by x-ray fluorescence spectrometry. *Analitika i Kontrol*. 2002, vol. 6, no. 4, pp. 485—489. [In Russ].

21. Rudzish E. R., Petrova T. A. Application prospects for nonconventional improvers for vegetation cover in reclamation areas. *Gornyi Zhurnal*. 2023, vol. 9, pp. 75—82. [In Russ]. DOI: 10.17580/gzh.2023.09.11.

22. Purwadi I., Casey L. W., Ryan C. G., Erskine P. D., Ent A. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) for metallome analysis of herbarium specimens. *Plant Methods*. 2022, vol. 18, no. 1, article 139. DOI: 10.1186/s13007-022-00958-z.

23. Petrova T. A., Epishina A. D. Assesment of the negative impact of brines from potash production on the soil cover by modeling their spill process under natural conditions. *Sustainable Development of Mountain Territories*. 2025, vol. 17, no. 2, pp. 616—626. [In Russ]. DOI: 10.21177/1998-4502-2025-17-2-616-626.

24. Kharko P. A., Danilov A. S. Evaluation of the effectiveness of neutralization and purification of acidic waters from metals with ash when using alternative fuels from municipal waste. *Journal of Mining Institute*. 2025, vol. 274, pp. 167 — 176. [In Russ].

25. Lima L. H. V., da Silva F. B. V., Echevarria G., do Nascimento C. W. A. The use of a portable X-ray fluorescence spectrometer for measuring nickel in plants: sample preparation and validation. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2024, vol. 196, no. 6, article 540. DOI: 10.1007/s10661-024-12706-y.

26. Grigorev A. XRF analysis of vegetable materials, methods of standard addition and internal standard. *Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Sciences*. 2012, no. 144, pp. 82 — 91. [In Russ].

27. Alben K. T. Standards prepared by rotary evaporation for analysis of granular activated carbon by scanning electron microscopy-energy-dispersive x-ray fluorescence. *Analytical Chemistry*. 1985, vol. 57, no. 13, pp. 2545 — 2548. DOI: 10.1021/ac00290a025.

28. Garivait S., Quisefit J. P., Chateaubourg P., Malingre G. Multi-element analysis of plants by WDXRF using the scattered radiation correction method. *X-Ray Spectrometry*. 1997, vol. 26, no. 5, pp. 257 — 264. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199709)26:5<257::AID-XRS199>3.0.CO;2-6.

29. Korol W., Bielecka G., Rubaj J., Walczyński S. Uncertainty from sample preparation in the laboratory on the example of various feeds. *Accreditation and Quality Assurance*. 2015, vol. 20, no. 1, pp. 61 — 66. DOI: 10.1007/s00769-014-1096-x.

30. Devi R. P. S., Trupti A. C., Nicy A., Dalvi A. A., Swain K. K., Wagh D. N., Verma R. Evaluation of uncertainty in the energy dispersive X-ray fluorescence determination of platinum in alumina. *Analytical Methods*. 2015, vol. 7, no. 12, pp. 5345 — 5351. DOI: 10.1039/c5ay00547g.

31. Injuk J., Van Grieken R. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2000. DOI: 10.1002/9780470027318.a6806m.

32. Marguí E., Queralt I., Hidalgo M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2009, vol. 28, no. 3, pp. 362 — 372. DOI: 10.1016/j.trac.2008.11.011.

33. Sverchkov I. P., Gembitskaya I. M., Povarov V. G., Chukaeva M. A. Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis. *Talanta*. 2023, vol. 252, article 123820. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123820.

34. Chatfield M., Marquart-Wilson L., Dobson A., Farewell D. Mean relative error and standard relative deviation. *Statistica Neerlandica*. 2025, vol. 79, no. 1. DOI: 10.1111/stan.70001.

35. Wan Y., Peng M., Wang Y.-P. Assessment of heavy metal concentrations in roadside soils and plants around the Dexing copper mine: implications for environmental management and remediation. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2024, vol. 196, no. 3, article 251. DOI: 10.1007/s10661-024-12422-7.

36. Asuero A. G., Sayago A., González A. G. The correlation coefficient: An overview. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2006, vol. 36, no. 1, pp. 41 — 59. DOI: 10.1080/10408340500526766.

37. Stalikas C., Sakkas V. From a glimpse into the key aspects of calibration and correlation to their practical considerations in chemical analysis. *Microchimica Acta*. 2024, vol. 191, article 81. DOI: 10.1007/s00604-023-06157-4.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Сверчков Иван Павлович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник,
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
e-mail: sverchkov_ip@pers.spmi.ru, ORCID ID: 0000-0003-4725-0050.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

I.P. Sverchkov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher,
Empress Catherine II Saint-Petersburg Mining University, 199106, Saint-Petersburg, Russia,
e-mail: sverchkov_ip@pers.spmi.ru, ORCID ID: 0000-0003-4725-0050.

Получена редакцией 23.06.2026; получена после рецензии 17.07.2026; принята к печати 10.11.2026.
Received by the editors 23.06.2026; received after the review 17.07.2026; accepted for printing 10.11.2026.