

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В МАТЕРИАЛЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ БАЙКАЛЬСКОГО ОКУНЯ БОК-2 МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Т.Н. Гуничева, И.Е. Васильева

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук (ИГХ СО РАН)
г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А
tng@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 28 апреля 2012 г.

Представлены результаты изучения распределений элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в материале стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня БОК-2 (ГСО № 9055-2008) методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и долговременной стабильности излучателей под воздействием рентгеновского излучения. Изучено влияние совокупности инструментальных процедур и массы аналитической навески на точность результатов. Зафиксирована зависимость относительного стандартного отклонения S_r воспроизводимости интенсивности излучения от порядкового номера облучения излучателя. Показано, что на данный момент в стандартных образцах биологических материалов для всех аттестуемых элементов необходимо опираться на только экспериментально полученные оценки неоднородности.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, мышечная ткань рыб, стандартный образец состава мышечной ткани байкальского окуня БОК-2, однородность распределения элементов.

Гуничева Татьяна Николаевна – ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: неdestructивный РФА компонентов окружающей среды; качество экоаналитических данных.

Автор и соавтор более 200 печатных работ, 4-х монографий.

Васильева Ирина Евгеньевна – заведующая лабораторией оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа, разработка стандартных образцов состава природных и техногенных сред.

Автор более 150 печатных работ.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение фундаментальных связей между природными объектами водных экосистем и многопрофильные экологические исследования, направленные на оценку состояния окружающей среды и её защиту от антропогенного воздействия, могут стимулировать, прежде всего, целенаправленное развитие аналитических методов и создание типов адекватных стандартных образцов. Следует отметить, что ранее при исследовании гидрозкосистем наибольшее внимание было привлечено к изучению накопления и переноса тяжёлых металлов: ртути, кадмия, свинца, меди, цинка, хрома в разных экологических обстановках [1-8]. Перечень других информативных для исследователей элементов был весьма мал. Основная причина – многоэле-

ментные аналитические методы, обеспечивающие увеличение объёма информации, стали доступны, преимущественно, в конце прошлого столетия [1, 4, 8-10]. Можно констатировать, что на данный момент арсенал инструментальных методов (атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный и нейтронно-активационный анализ – **ААА**, **РФА** и **НАА**; атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом и индуктивно связанной плазмой – **АЭС-ДР**, **АЭС-ИСП** и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – **МС-ИСП**) с метрологическими характеристиками, соответствующими требованиям геоэкологических и токсикологических исследований, достаточно велик. Каждый из них занимает свою информатику, прежде всего по пределам обнаружения, селективности и экспрессности, а в совокупности при изучении отклика окружающей

среды на глобальные или региональные изменения они могут решить любую практическую экоаналитическую задачу. Рентгенофлуоресцентный метод позволяет анализировать образцы порошков сред без их деструкции. При мониторинге окружающей среды эта специфика РФА становится его уникальным достоинством.

Количество разработанных в мире типов стандартных образцов (СО) состава гидробионтов весьма мало [10, 11] и слабо отражает природное биоразнообразие живого вещества [6, 7]. Это – большой минус, особенно если учесть, что на этапе подготовки к анализу проб водных экосистем именно биоразнообразие живого вещества является основным источником погрешностей [9]. Многочисленные исследования [1-7, 12-19] показали, что при оценке загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами в качестве природных индикаторов могут использоваться планктон, водные растения, бентос, ткани и органы рыб. Обоснованно предпочтение отдаётся рыбам: они замыкают трофические цепи большинства пресноводных экосистем и способны накапливать в своих органах и тканях наибольшие концентрации химических элементов [6]. Возможность выбора речного окуня (*Perca fluviatilis* (L.)) в качестве чувствительного биоиндикатора для мониторинга водных экосистем обсуждалась в работах [17, 19]. Этот вид повсеместно распространён в водоёмах Евразии. В озере Байкал окунь населяет прибрежно-соровую зону, обширные мелководья в устьях крупных притоков, бухты Малого моря, Баргузинского и Чивыркуйского заливов. Численность популяции наиболее высока в нижнем течении и пойменных водоемах рек, впадающих в оз. Байкал, и реке Ангара. Стандартный образец состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 (ГСО № 9055-2008), созданный в ИГХ СО РАН [20], отчасти закрывает брешь в списке типов биологических СО, и позволяет перевести оценку правильности комплексного гидробиологического мониторинга водных экосистем на количественную основу.

В данном сообщении представлены результаты изучения однородности распределений элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в материале образца БОк-2 методом РФА. Оценена долговременная стабильность излучателей из него под воздействием рентгеновского излучения, вакуума и повышенной температуры, заданными конструктивными особенностями спектрометра [21]. Рекомендованы условия пробоподготовки излучателей тканей рыб для РФА. Приведённые результаты демонстрируют пригодность РФА для мониторинга водных экосистем, перспективность его использования при выборе элементов-индикаторов техногенеза на водные экосистемы и как метода, чувствительного к изменениям элементного состава гидрогеохимического фона. Для решения подобных задач РФА до сих пор не использовался.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ – СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ БАЙКАЛЬСКОГО ОКУНЯ БОК-2 (ГСО № 9055-2008) [20]

Материал ГСО БОк-2 приготовлен из ткани спинных мышц тушек окуня обыкновенного (*Perca fluviatilis* (L.)), выловленного в зимний период с декабря 1997 года по март 1998 года в бассейне оз. Байкал (пролив Малое море, Чивыркуйский залив, дельта реки Селенга и Братское водохранилище на реке Ангара). После вымораживания при температуре ниже -15°C мышцы были высушены в токе сухого воздуха при температуре менее 70°C . При тепловой сушке потеря в весе составила 75–77 %. Далее вещество измельчалось в стальной мельнице до получения рыбной муки, которую просеивали через капроновое сито с величиной ячейки 0.14 мм. Гомогенизацию проводили на установке «вращающийся стол» в течение 10 циклов и расфасовывали в полиэтиленовые банки. С момента изготовления материал, состоящий из биологических тканей более чем на 90 % мас. ($\text{C}_{\text{общ}} = 47.6\%$; N - 14.25 %; O - 30.6 %; S - 1.03 %), хранится в морозильной камере при температуре -18°C . После вскрытия полиэтиленовые банки рекомендовано хранить в холодильнике при температуре не выше $+5^{\circ}\text{C}$.

В материале ГСО БОк-2 способом межлабораторной аттестации установлены массовые доли 17 элементов, содержания 9 компонентов/элементов указаны как рекомендованные [20]. Абсолютные погрешности массовой доли аттестованного и ориентировочного значений рассчитаны с учётом погрешности неоднородности. Для элементов Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn и Rb погрешности неоднородности определены экспериментально при использовании атомно-абсорбционного анализа в пламенном (ААА) и электротермическом (ЭТ-ААА) вариантах, спектрофотометрической методики (СПФ); метода пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии (ПАЭС). Для S, Cl и Sr использованы оценки характеристик однородности распределения элементов-индикаторов. Для Al, Si, Ni и Zr аттестованные значения не были достигнуты, так как выборки содержали от двух до восьми несогласующихся между собой результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура [21] и методика измерений. Измерения выполняли в вакуумном режиме на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), во внутреннем объеме которого поддерживается температура 38°C . Измеряли интенсивности излучения аналитических линий элементов и фона. Условия возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции суммированы в табл. 1. Время измерения одной пробы не превышало 19 мин.

Таблица 1

Условия возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции в спектрометре S4 Pioneer * (сила тока 40 мА)

Аналит	2 Θ °		Кристалл	Детектор	Время, с		Напря- жение, кВ	Колли- матор (°)
	K α_1 -линия	Фон						
Na	24.90	23.87 25.89	OVO-55	PC	100	50 50	30	0.46
Mg	20.58	21.96	OVO-55	PC	30	30	30	0.46
Al	144.61	145.82	PET	PC	60	60	30	0.23
Si	108.99	109.78	PET	PC	30	30	30	0.23
P	89.43	91.40	PET	PC	10	10	30	0.46
S	75.75	74.77	PET	PC	10	10	30	0.46
Cl	65.41	66.87	PET	PC	10	10	30	0.46
K	136.67	139.54	LiF(200)	PC	10	10	30	0.46
Ca	113.11	115.17	LiF(200)	PC	10	10	30	0.46
Mn	62.97	62.26 63.72	LiF(200)	PC	30	15 15	50	0.23
Fe	57.52	58.28	LiF(200)	PC	30	30	50	0.23
Ni	48.66	48.17 49.08	LiF(200)	CC	30	15 15	50	0.23
Cu	45.04	44.40 45.71	LiF(200)	CC	30	15 15	50	0.23
Zn	41.75	40.98 42.53	LiF(200)	CC	30	15 15	50	0.23
Rb	26.61	26.08 27.23	LiF(200)	CC	30	15 15	50	0.23
Sr	25.14	24.61 25.62	LiF(200)	CC	30	15 15	50	0.23
Zr	22.51	21.74 23.21	LiF(200)	CC	30	15 15	50	0.23
Rh	18.47	-	LiF(200)	CC	10	10	50	0.23

Примечание: * - рентгеновская трубка с Rh-анодом, Ве-окном толщиной 0,0075 см и углами падения первичного и отбора вторичного излучения, равными 63 и 45°, соответственно.

Схема измерения соответствовала требованиям [22]. Для контроля аппаратного дрейфа после измерений 9 излучателей проб (через ~ 6 час.) измеряли «реперный» излучатель (из материала ГСО Тр-1 [20]), что позволило оценить метрологические характеристики процедуры измерения по абсолютным и относительным интенсивностям. В перерывах между съёмками (6 дней) излучатели хранили в эксикаторе в холодильнике.

Приготовление излучателей. Излучатели из порошков мышечной ткани рыб массой $M = 4.0$ г прессовали под давлением 4 тонны [23]. Пресс-форма нагревалась в сушильном электрошкафу СНОЛ-3,5-ИИ, ТУ 16-681. 032-84 до температуры не менее 80 °С, которая регулировалась термостатом TRM-101, производитель TERMIK Co, Москва. Излучающий слой для аналитических линий элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu и Zn – насыщенный, для линий элементов Rb,

Sr, Zr and Rh промежуточный. Неопределенность толщины излучающего слоя контролировалась взвешиванием навески 4 г на весах BP 61S Sartorius, Max 61, цена деления 0.1 мг.

Использовали 60 излучателей из материала СО БОк-2 (по 3 независимых излучателя из 20 запечатанных полиэтиленовых банок с этикетками). Каждый излучатель последовательно измерялся три раза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка однородности распределений микроэлементов в материале СО БОк-2 методом РФА. При обработке результатов измерений использовали математический аппарат оценки значений абсолютной (S_H) и относительной (V_H) характеристик однородности, изложенный в нормативном документе ГОСТ 8.532-2002 [22]. Для всех элементов полученные экспериментально методом

Таблица 2

Значения характеристик однородности распределения элементов в материале СО БОК-2, рассчитанные разными способами

Способ рас- чёта характе- ристик одно- родности	Элемент, ед. массы	Аттесто- ванное зна- чение, ед. массы	Допустимое значение по- грешности меж лабора- торной атте- стации, * ед. массы	Δ_d	Погрешность меж лабора- торной атте- стации, ед. массы	Методы анализа, использованные для экс- периментальной оценки однородности рас- пределения элемента и требующие пере- ведения проб в раствор (навеска 0.5 г)			РФА – вариант без деструкции вещества (навеска 4.0 г)		
						V_H , отн. ед.	S_H , ед. массы	Метод	$V_H^{РФА}$, отн. ед.	$S_H^{РФА}$, ед. массы	$S_{\text{общ}}^{РФА}$, % отн.
По экспери- ментальным данным	P, %	0.95		0.186	0.041	0.0032	0.0030	СПФ	0.0201	0.019	0.81
	Na, %	0.28		0.054	0.008	0.010	0.0028		0.020	0.0068	9.23
	K, %	1.55		0.103	0.075	0.0062	0.0096	ПАЭС	0.0024	0.0037	2.08
	Rb, млн ⁻¹	22		4.31	0.74	0.0083	0.180		0.0014	0.030	1.15
	Ca, %	0.17		0.034	0.024	0.0056	0.00098		0.210	0.037	8.55
	Mg, %	0.103		0.020	0.012	0.0036	0.00038	ААА (пламя)	0.0023	0.0002	1.19
	Fe, млн ⁻¹	54		10.7	10.3	0.028	1.54		0.104	5.66	5.71
	Zn, млн ⁻¹	23		4.6	1.3	0.0022	0.051		0.0177	0.41	1.16
	Mn, млн ⁻¹	1.7		0.33	0.22	0.016	0.027	ЭТ-ААА	0.124	0.212	10.3
	Cu, млн ⁻¹	1.9		0.38	0.27	0.0094	0.018		0.022	0.042	1.67
По элементу- индикатору (указан в скобках)	S (P), %	1.1		0.21	0.14	0.0032	0.0034		0.0041	0.0045	1.67
	Cl (P), %	0.28		0.055	0.016	0.0032	0.00089		0.049	0.014	10.3
	Sr (Rb), млн ⁻¹	2.8		0.56	0.29	0.0083	0.024	Нет данных для экспериментальной оценки однород- ности	0.094	0.263	7.15
Нет данных	Ni, млн ⁻¹	0.5							0.013	0.0005	7.01
	Si, %	0.04							0.25	9.4	8.45
	Al, млн ⁻¹	38		0.09	0.25				0.11	0.051	0.74
	Zr, млн ⁻¹	1.3							0.36	0.14	20.8

Примечания: * - допустимая погрешность Δ_d для аттестованного значения А рассчитывалась как 1/3 от максимального значения допустимого среднеквадратичного отклонения (30 % отн.) результатов количественного химического анализа III категории точности [ОСТ 41-08-212-04, МПР РФ]. Курсивом выделены элементы, по которым не достигнуты аттестованные значения, и даны медианы выборок результатов. Подчеркнуты использованные оценки характеристик однородности элементов-индикаторов. $S_{\text{общ}}$ – относительное стандартное отклонение величины интенсивности рентгеновской флуоресценции, характеризующее внутрिलाбораторную РФА прецизионность. Пустые клетки – нет данных.

РФА величины $S_{г, общ}$ соответствуют требованиям количественного химического анализа (табл. 2). Значения $S_H^{РФА}$ и $V_H^{РФА}$, рассчитанные по экспериментальным данным РФА, также приведены в табл. 2. Они сравниваются с экспериментальными характеристиками однородности распределения, установленными методами, которые требуют переведения навески 0.5 г в раствор. Для S, Cl и Sr вклад погрешности неоднородности в аттестованное содержание был рассчитан в соответствии с [22] при использовании элементов-индикаторов, выбранных среди аттестуемых элементов по признакам близости химических свойств и поведению в биологических процессах (P – S и Cl; Rb – Sr).

Из табл. 2 видно, что:

- $V_H^{РФА} > V_H$ для P, Na, Ca, Fe, Zn, Mn и Cu;
- $V_H^{РФА} < V_H$ для K и Rb;
- $V_H^{РФА} \approx V_H$ для Mg.

Однако для всех рассматриваемых элементов, кроме Ca, величины $S_H^{РФА}$ ниже допустимых значений погрешности межлабораторной аттестации.

Для серы погрешность неоднородности, рассчитанная по фосфору как элементу-индикатору, близка к экспериментально установленной погрешности $V_H^{РФА}$ ($0.004 \approx 0.003$), что хорошо согласуется с подобным распределением P и S в белках мышечной ткани рыб [24, 25]. Для Cl и Sr величины $V_H^{РФА}$ ($S_H^{РФА}$) примерно на порядок больше V_H (S_H). Очевидно, что использование P и Rb как элементов-индикаторов соответственно для Cl и, особенно, для Sr не соответствует их реальному распределению в материале БОк-2.

Следует отметить, что при проведении теста на однородность методом РФА навеска БОк-2 в восемь раз превышала массу 0.5 г, установленную по результатам аттестации как представительную для аналитических методов. Тем не менее, для большинства элементов $V_H^{РФА} > V_H$. Все неравенства отражают тот факт, что в растворе элемент находится в единой форме, а в порошке излучателя он представлен несколькими веществами, распределёнными различным образом. Классическим примером отражения этого факта является множественность Zr-содержащих фаз в биологических материалах [24-26]. Результаты для элементов Cl и Sr заставляют усомниться в применимости расчётного способа оценки V_H по элементам-индикаторам без экспериментального подтверждения межэлементных корреляционных связей в биологическом материале СО БОк-2.

Как следует из табл. 2, для доаттестации СО БОк-2 разработка методики рассматриваемого неdestructивного варианта РФА биологических объектов способна обеспечить получение новых аналитических данных. Увеличение погрешности аттестованных значений элементов и уточнение представительных навесок СО БОк-2 для вариантов прямого анализа и методов, требующих пере-

Таблица 3

Изменения S_r , характеризующего воспроизводимость измеренных интенсивностей РФА, с номером облучения излучателя

Элемент	S_r , %		
	Номер облучения		
	1-ое	7-ое	10-ое
Na	2.4	14.5	14.5
Mg	2.0	14.2	14.2
Al	9.9	16.7	16.7
Si	3.6	15.1	15.1
P	1.2	14.3	14.3
S	0.9	13.6	13.6
Cl	1.4	14.9	14.9
K	0.7	13.9	13.9
Ca	2.7	13.3	13.3
Mn	8.2	7.4	7.4
Fe	4.6	4.7	4.7
Ni	6.7	7.7	7.7
Cu	4.6	5.2	5.2
Zn	3.3	3.0	3.0
Rb	2.0	2.1	2.1
Sr	12.6	15.3	15.3
Zr	4.6	7.3	7.3

ведения проб в раствор, возможно и необходимо при дальнейших исследованиях гидробионтов.

Долговременная стабильность излучателей из материала СО БОк-2. Для её оценки все измерения продолжались в течение года. Количество измерений для каждого излучателя $6 < n < 12$. Суммарное число измерений – 480.

Изменения S_r , характеризующего воспроизводимость измеренных интенсивностей РФА, с номером облучения излучателя показаны в табл. 3. Что реально происходит с материалом биологического образца вследствие воздействия потока рентгеновских лучей, вакуума и повышенной температуры, заданных конструктивными особенностями спектрометра, можно только предполагать, учитывая множественность возможных органоминеральных компонентов: белков, витаминов, ферментов, казеинатов, фосфолипидов, коферментов, нуклеиновых кислот и т.д. [24, 25]. К перечисленному добавляется безусловная связь с состоянием экосистем мест, где отбирался материал СО БОк-2, и совокупность процедур, использованных при переводе материала стандарта в порошкообразное состояние. Согласно данным табл. 3 можно констатировать, что каждый элемент материала СО БОк-2 откликается на воздействие

аналитических процедур РФА индивидуально. Фактически инертны к этим процессам элементы Fe, Ni, Rb и Zn; слабо отреагировали Mn, Cu, Sr и Zr. Для Al, Si и эссенциальных элементов Na, Mg, P, S, Cl, K и Ca с увеличением числа последующих облучений S_r возрастает, максимально – в 20 раз для K. При последующих облучениях значения S_r выравниваются. Такой отклик на облучение элементов последней группы не позволяет использовать излучатель СО БОк-2 более двух раз. В противном случае требования к контролю качества результатов РФА для последней группы элементов не удовлетворяются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа многомерна, и для всех аттестуемых элементов в «a priori природно-неравновесных» биологических материалах [24] необходимо экспериментально устанавливать индивидуальные распределения каждого элемента, не привлекая способ оценивания однородности по элементам-индикаторам. Значимость этого вывода трудно переоценить. Он основан на объёмном эксперименте и иллюстрирует, что «живое» не моделируется формальным распространением на него постулатов [25], установленных для разных типов пород, руд и техногенных продуктов.

Недеструктивный вариант РФА зафиксировал изменение материала СО БОк-2 при первом помещении в спектрометр. Для каждого элемента это изменение индивидуально, но при последующих облучениях отклик элементов выравнивается. Возможность формального распространения количественных результатов, полученных для материала БОк-2, на результаты РФА реальных проб тканей рыб требует самостоятельного исследования. При изучении процессов и процедур, влияющих на показатели точности анализа тканей рыб, необходимо прежде всего оценить процедуры первичной обработки материала:

1 - естественное вымораживание воды и высушивание в токе воздуха при температуре не выше 70 °С; 2 - лиофильная сушка, соответствующая международным стандартам подготовки к анализу проб водных биологических объектов.

Пока же допущение подобия изменения материалов анализируемых проб и СО БОк-2 является единственно доступным. Это позволяет использовать РФА тканей рыб при условии, что излучатель СО БОк-2 будет подобен анализируемым материалам по степени изменения со стороны перечисленных процессов.

Результаты выполненных исследований следует учитывать при создании новых стандартных образцов состава гидробионтов. Лонгируя вывод на изменение идеологии создания стандартных образцов биологических материалов, можно утверждать, что выбору объекта в качестве стандарта должна предшествовать исследовательская ра-

бота, по итогам которой можно будет предсказать свойства вещества стандартного образца при использовании в РФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 299 с.
2. Комаровский Ф.Я., Полищук Л.Р. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграция, накопление, токсичность для гидробионтов // Гидробиол. журн. 1981. Т. 17. С. 71-83.
3. Мур Д.С., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 285 с.
4. Ветров А.В., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ. 1997. 234 с.
5. Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыбы. М.: Наука, 2005. 164с.
6. Попов П.А., Андросова Н.В. Индикация экологического состояния водных объектов Сибири по содержанию тяжёлых металлов в рыбах // География и природные ресурсы. 2008. № 3. С. 36-41.
7. Моисеенко Т.И. Водная токсикология: Теоретические и прикладные аспекты. Ин-т водных проблем РАН. М.: Наука, 2009. 400 с.
8. Телдеши Ю., Клер Э. Ядерные методы химического анализа окружающей среды. Пер. с англ. / [Под ред. Б.В. Мясоедова]. М.: Химия, 1991. 192 с.
9. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / [Под ред. А. И. Бусеева и Н. В. Трофимова]. М.: Химия, 1984. 432 с.
10. SIGN (Special Issue of Geostandards Newsletter, 1994)
11. [Электронный ресурс] <http://www.geostandards.com> (Дата обращения 15 мая 2011 г.)
12. Beim A., Grosheva E., Renzoni A. Preliminary results about contaminants in the biota of Lake Baikal // Aquatic Ecosystem Health and Management Society. 2000. V. 3. P. 245-248.
13. Grosheva E.I., Voronskaya G.N., Pastukhov M.V. Trace element bioavailability in Lake Baikal // Aquatic Ecosystem Health and Management Society. 2000. V. 2, № 2. P. 229-234.
14. Руднева Н.А. Тяжелые металлы и микроэлементы в гидробионтах Байкальского региона. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского НЦ СО РАН, 2001. 135 с.
15. Kuznetsova A.I., Zarubina O.V., Leonova G.A. Comparison of Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Sn, Mo concentrations in tissues of fish (roach and perch) from Lake Baikal and Bratsk Reservoir, Russia. // Environmental Geochemistry and Health. 2002. M. 24. P. 205-213.
16. Леонова Г.А., Кузнецова А.И., Андрулайтис Л.Д. // Современные методы эколого-геохими-

ческой оценки состояния и изменений окружающей среды. 15-20 сентября 2003, г. Новороссийск. Докл. междунар. школы. С. 104-110.

17. Актуальные проблемы рационального использования биологических ресурсов водохранилищ / Г.А. Леонова и [др.]. Рыбинск: Изд-во «Рыбинский дом печати», 2005. С.178-189.

18. Relationship and bioaccumulation of chemical elements in the Baikal seal (*Phoca sibirica*) / T. Ciesielski et [al.] // *Environmental Pollution*. 2006. V. 139, № 2. P. 372-384.

19. Рыбы озера Байкал и его бассейна / Н.М. Пронин и [др.]. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 2007. 284 с.

20. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред ИГХ СО РАН. [Электронный ресурс] <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> (Дата обращения 12 марта 2011 г.)

21. Сборник инструкций «SPECTRAPLUS» для пользователей спектрометра S4 EXPLORER. Karlsruhe: Bruker AXS Center. 2002.

22. ГОСТ 8.531-2002. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. ИПК Изд-во стандартов, 2004.

23. Гуничева Т.Н., Пашкова Г.В. Чупарина Е.В. Результаты изучения применимости способа горячего прессования для неdestructивного РФА растительных материалов // *Аналитика и контроль* 2005. Т. 9, №3. с. 273-279.

24. Химия: Справ. изд. / В. Шредер и [др.]: Пер. с нем. 2-е изд., стереотип. М.: Химия, 2000. 648 с.

25. Вернадский В.И. Живое вещество. М.: Наука, 1978. 358 с.

26. Минералогическая энциклопедия. Пер. с англ. / [Под ред. К. Фрея]. Л.: Недра, 1985. 512 с.

STUDYING DISTRIBUTION OF SOME ELEMENTS IN CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF COMPOSITION OF BAIKAL PERCH MUSCLE TISSUES BOK-2 BY X-RAY FLUORESCENCE METHOD

T.N. Gunicheva, I.E. Vasilyeva

*Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS
1A Favorsky Str., Irkutsk, 664033, Russia*

The x-ray fluorescence (XRF) study provided distribution of Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr and Zr in certified reference material of composition of Baikal perch muscle tissues BOK-2 (CRM № 9055-2008) and long-term stability of emitters under x-ray effect.. The influence of instrument procedure combination and analytical mass used for analysis upon spectral line intensities and the XRF data precision were studied.

It is shown that each element of CRM BOK-2 individually responds to the effect of X-ray stream, vacuum and heightened temperature, set by the constructive features of spectrometer.

Keywords: XRF, fish muscle tissues, certified reference of Baikal perch tissue (BOK-2), element distribution homogeneity.