

**В.И. Отмахов, А.В. Обухова, С.А. Ондар,  
М.В. Омельченко, Е.С. Рабцевич, Е.В. Петрова**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(г. Томск, Россия)*

## **Оценка достоверности проведения химического анализа волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии**

*Представлена оценка достоверности химического анализа волос, проводимого методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров в сравнении с альтернативной методикой определения химических элементов в биологических средах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. На основании проведенных метрологических оценок делается вывод о незначимости расхождения результатов для проверяемых методов, что позволяет, в свою очередь, сделать вывод о достоверности проводимых в лаборатории анализов методом дуговой спектроскопии. Практическая апробация проверяемой методики осуществлена на примере г. Кызыл (Республика Тыва) и с. Парабель Томской области. С помощью элементного анализа волос установлены гигиенические показатели, отражающие экологические и климатогеографические факторы. Выявлены и обобщены индивидуальные особенности дисбаланса некоторых элементов.*

**Ключевые слова:** межлабораторные сличительные испытания (МСИ); токсичные элементы; волосы; экология; элементный статус; г. Кызыл; с. Парабель.

### **Введение**

Постоянство химического состава является одним из важных условий нормального функционирования человеческого организма. Любое отклонение от этого постоянства может способствовать появлению различных заболеваний. Источниками поступления элементов в организм являются пища, вода, воздух. Значительное влияние на элементный статус человека имеет среда обитания.

Протекание физиологических процессов и метаболическую активность можно оценить с помощью изучения элементного состава биосубстратов человека и соотношения между некоторыми элементами. Одним из биосубстратов человека являются волосы, которые обладают рядом преимуществ: большая концентрация микроэлементов, удобство в хранении и транспортировке, постоянство химического состава, неинвазивность отбора проб [1. С. 17]. Многочисленные исследования [2. С. 50–59; 3. С. 23–28; 4. С. 533–538] показали, что химический состав волос является маркером экологического неблагополучия территории, а также позволяет определить

техногенные зоны загрязнения и оценить уровень нагрузки антропогенных факторов на организм человека.

Интерес представляет изучение элементного статуса жителей Кызыла, который является столицей Республики Тыва и расположен в Восточной Сибири. Основные отрасли промышленности в данном регионе – угольная и топливно-энергетическая. Кызылская ТЭЦ, которая расположена в восточной части города на левом берегу р. Енисей, является крупным загрязнителем атмосферного воздуха. Неблагоприятное воздействие деятельности ТЭЦ заключается в том, что воздушные массы застаиваются, и значительная часть загрязняющих веществ выпадает на поверхность земли. Автотранспорт и одноэтажная застройка с печным отоплением также являются источниками экологической опасности. Серьезную экологическую проблему представляет использование отдельных территорий Республики Тывы для падения отделяющихся частей ракет и ракетносителей [5. С. 3].

Вторым населенным пунктом, исследованным нами, является с. Парабель, административный центр Парабельского района Томской области. Парабельский район расположен в центральной части Томской области и простирается с юго-запада на северо-восток. В Парабельском районе расположено Казанское нефтегазоконденсатное месторождение. В геологическом отношении месторождение относится к Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. В районе наблюдается неблагоприятная обстановка с качеством питьевой воды. По результатам лабораторного контроля в прошедший год доля проб воды из разводящей сети централизованных систем хозяйственно-питьевого водоснабжения, не соответствующих гигиеническим нормативам по санитарно-химическим и микробиологическим показателям, составила 29,2% [6. С. 10].

Перед тем как начать исследование экологической обстановки выбранных районов, необходимо было убедиться, что проводимые анализы являются достоверными. Для этого спланирован и проповедан специальный эксперимент по осуществлению сличительных испытаний в двух аккредитованных лабораториях.

Целью данного исследования было провести межлабораторные сличительные испытания для оценки достоверности выполняемых анализов волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии [7. С. 15; 8. С. 245], а также по проверяемой методике установить элементный статус населения, проживающего в с. Парабель Томской области и г. Кызыл (Республика Тыва).

### **Экспериментальная часть**

Процедура пробоподготовки для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров включала предварительную минерализацию пробы по способу сухого озоления ( $t = 450^{\circ}\text{C}$ , 3 ч) и последующее разбавление графитовым порошком в соответствии методикой МУ 08-47/380 Методика (метод) измерений массовой

концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра [9. С. 12]. Построение градуированных графиков осуществлялось по Государственным стандартным образцам состава графитового порошка СОГ-37.

Для учета возможности матричных влияний на проведение спектрального анализа волос использованы методы: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

ИК-спектры, которые были получены с использованием Фурье спектрометра «Nicolet 6700», позволили оценить анионный состав зольного остатка волос. Как показано на рис. 1, основная полоса поглощения лежит в интервале  $1\,450\text{--}1\,410\text{ см}^{-1}$  и принадлежит карбонат-анионам, им также соответствуют полосы поглощения  $878\text{ см}^{-1}$  и  $712\text{ см}^{-1}$ . Для ИК-спектров золы волос характерны полосы сульфатов –  $1\,114,3\text{ см}^{-1}$ ,  $679,8\text{ см}^{-1}$ , фосфатов –  $618,2\text{ см}^{-1}$ ,  $595,6\text{ см}^{-1}$ , кварца –  $1\,180,1\text{ см}^{-1}$ . Анализ ИК-спектров был проведен с использованием литературных данных [10. С. 137, 154].

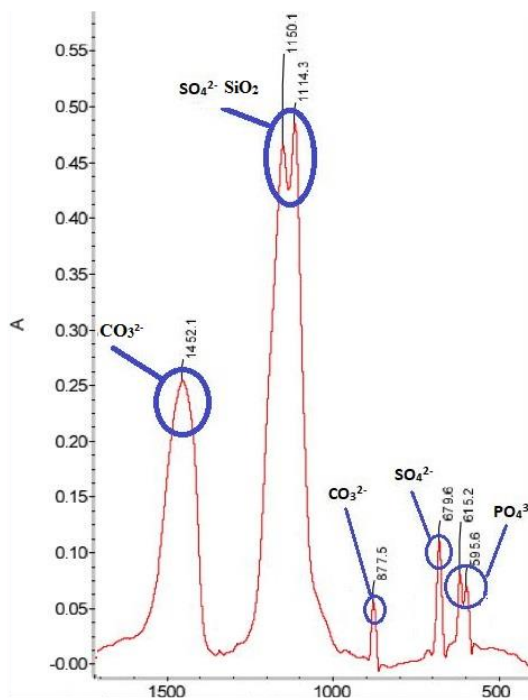


Рис 1. ИК-спектры поглощения СО золы волос

Рентгенофазовый анализ исследуемого образца проведен на дифрактометре «Rigaku MiniFlex 600» с использованием  $\text{CuK}$ -излучения. Данный метод показал, что соединениями, входящими в состав золы волос, являются ангидрит – 65%, кальцит – 29%, кварц – 6% (рис. 2). Использование совокупности методов установления основных компонентов в зольных остатках волос обусловлено тем, что ни один из них не дает полной и не-

обходимой информации о составе. Именно совместное их применение позволяет установить близкий к истинному составу минеральной части пробы.

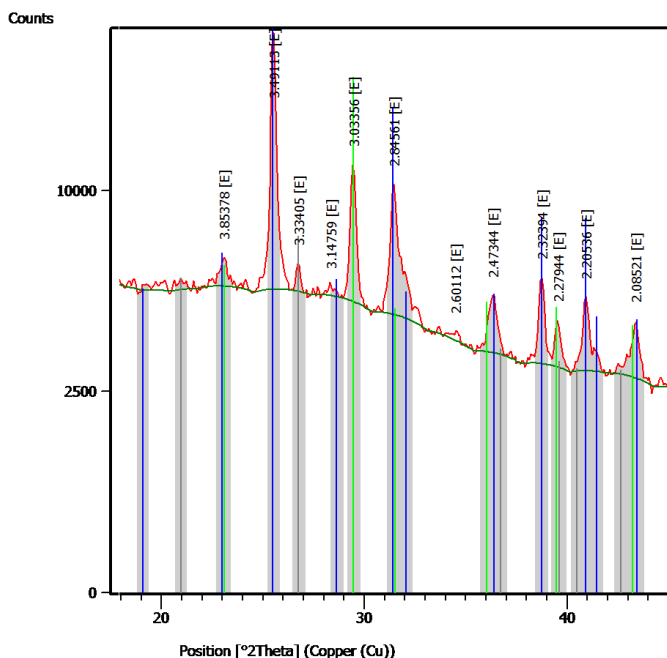


Рис 2. Рентгенограмма СО золы волос: ангидрит  $\text{CaSO}_4$  (3,49<sub>10</sub>; 2,84<sub>4</sub>; 2,32<sub>2</sub>; 2,20<sub>2</sub>), кальцит  $\text{CaCO}_3$  (3,03<sub>10</sub>; 2,49<sub>2</sub>; 2,28<sub>2</sub>; 2,09<sub>2</sub>; 1,90<sub>2</sub>; 1,87<sub>2</sub>), кварц  $\text{SiO}_2$  (3,34<sub>10</sub>; 4,23<sub>4</sub>; 1,81<sub>2</sub>)

Таким образом, установлено, что состав золы преимущественно состоит из ангидрида и кальцита, которые, предположительно, могут оказывать матричные влияния на определение микропримесей. Для оценки подобного рода влияний спланирован специальный эксперимент по схеме межлабораторных сличительных испытаний. Для данных целей применили метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Пробоподготовка для данного метода осуществлялась путем перевода пробы в раствор с помощью концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода с использованием системы микроволнового разложения Milestone Start D (200°C, 700 Вт) [11. С. 15].

**Участники межлабораторных сличительных испытаний:** лаборатория мониторинга окружающей среды (ЛМОС), ул. Аркадия Иванова, 49 (Томский государственный университет, корп. 6) и центр коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» (ЦКП АЦГПС), пр. Ленина, 36, строение 31 (Томский государственный университет, корп. 5).

**Объект анализа:** волосы; шифр: ИИИ19.03.1974 (зольность 100).

**Используемые методы и методики анализа:** МУ 08-47/380, ФР.1.31.2017.26324 Методика измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым воз-

буждением спектра, МУК 4.1.1482–03 Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

**Оборудование и средства измерений:** атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд» с многоканальным анализатором спектров в комплексе с полихроматором «Роуланд» и генератором «Везувий», Россия, НПО «Оптоэлектроника»; масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500cx, США, Agilent Technologies Inc. H. Hewlett Packard.

**Используемые стандарты:** ГСО 8487–2003 Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37) УГТУ-УПИ, Екатеринбург; Стандартные образцы состава водных растворов ионов ГСО 8053-8055.

**План проведения МСИ:** получение выборок в двух участвующих в МСИ лабораториях в условиях внутрилабораторной прецизионности (оценка наличия грубого результата по Q-критерию; оценка равнозначности полученных выборок по критерию Фишера; оценка правильности в сравнении двух средних значений по t-критерию Стьюдента).

#### Алгоритмы оценивания проведения МСИ

##### *Оценка результатов по Q-критерию*

Если грубый результат будет находиться в начале или в конце последовательности, необходимо проводить расчеты по следующим формулам:

$$Q_{\min} = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_1 - x_n|}, \quad (1)$$

$$Q_{\max} = \frac{|x_{n-1} - x_n|}{|x_1 - x_n|}, \quad (2)$$

где  $Q_{\min}$  – минимальное полученное значение критерия  $Q$ ,  $Q_{\max}$  – максимальное полученное значение критерия  $Q$ ,  $x_1, x_2$  – минимальные полученные значения из выборок единичных измерений,  $x_n, x_{n-1}$  – максимальные полученные значения из выборок единичных измерений.

Полученные значения критерия  $Q$  (практические) сравниваются с табличными значениями критерия  $Q$  (теоретические) при доверительной вероятности  $P = 0,95$  и соответствующей степени свободы  $f$ .

Если полученное значение не проходит проверку при данной доверительной вероятности, то выбирается следующий уровень доверительной вероятности  $P = 0,99$  [12. С. 80–85].

*Оценка результатов по критерию Фишера – оценка равнозначности выборок*

$$F_{\text{практ}} = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}, \quad (3)$$

где  $S_{\min}^2, S_{\max}^2$  – дисперсии соответствующих выборок.

Полученные значения критерия  $F$  (практические) сравниваются с табличными значениями критерия  $F$  (теоретические) при доверительной вероятности  $P = 0,95$  и соответствующей степени свободы  $f$ .

Если полученное значение не проходит проверку при данной доверительной вероятности, то выбирается следующий уровень доверительной вероятности  $P = 0,99$  [12. С. 80–85].

Оценка правильности по  $t$ -критерию Стьюдента сравнением двух средних полученных значений

$$t_{\text{практ}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{S_g^2(f)}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (4)$$

$$S_g^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}. \quad (5)$$

Полученные значения критерия Стьюдента  $t$  (практические) сравниваются с табличными значениями критерия Стьюдента  $t$  (теоретические) при доверительной вероятности  $P = 0,95$  и соответствующей степени свободы  $f$ .

Если полученное значение не проходит проверку при данной доверительной вероятности, то выбирается следующий уровень доверительной вероятности  $P = 0,99$ .

## Результаты и их обсуждение

Результаты МСИ на примере нескольких элементов, наиболее часто встречающихся в волосах, представлены в табл. 1. Выбор проверяемых групп элементов обусловлен разными концентрационными уровнями, присутствующими в волосах, начиная от основных матричных элементов и кончая микропримесями, встречающимися на уровне предела обнаружения метода. На основании результатов, представленных в табл. 2, можно сделать вывод о том, что анализы, проводимые методом ДАЭС с МАЭС, дают правильные результаты.

Таблица 1

Результаты межлабораторных сличительных испытаний образца волос

Метод Элемент	ИСП-МС $P = 0,95; f_1 = 8$			ДАЭС с МАЭС $P = 0,95; f_2 = 8$			Метрологические характеристики			
	$X_{\text{ср}}$ , мкг/г	$S_x$	$\Delta$ , мкг/г	$X_{\text{ср}}$ , мкг/г	$S_x$	$\Delta$ , мкг/г	$F_{\text{экс}}$	$F_{\text{таб}}$	$t_{\text{экс}}$	$t_{\text{таб}}$
Al	101	9	7	106	5	4	2,92	3,44	1,42	2,11
P	190	21	16	197	12	9	3,26		0,85	
Ca	3 307	218	167	3 362	233	178	1,14		0,51	
Mn	4,4	0,23	0,2	4,5	0,3	0,2	1,71		0,88	
Cu	5,3	0,3	0,2	5,3	0,4	0,3	1,04		0,14	
Co	0,092	0,007	0,005	0,095	0,009	0,008	1,35		0,87	
Pb	0,82	0,06	0,04	0,80	0,07	0,06	1,66		0,64	

Объектом исследования волос являлись коренные жители в возрасте 18–50 лет, проживающие в с. Парабель и г. Кызыле. Статистическая обработка результатов исследований проведена с использованием непараметрического метода (расчет интерквартильных интервалов). Результаты эксперимента представлены в табл. 2. В связи с тем, что нормативные показатели содержания большинства химических элементов в волосах не установлены, в качестве ориентировочных значений использовали рекомендуемые в настоящее время референтные значения, предложенные А.В. Скальным [13. С. 229; 14. С. 79–208].

Таблица 2

**Содержание макро- и микроэлементов в волосах жителей  
г. Кызыла и с. Парабель, ( $P = 0,95$ ;  $n = 20$ ), мкг/г**

Элемент	Референтные значения	г. Кызыл		с. Парабель	
		Интерквартильный размах	Медиана	Интерквартильный размах	Медиана
Ag	0,005–0,2	0,11–0,52	0,25	0,13–0,95	0,3
Al	1–40	77–364	158	69–163	101
Ba	0,2–1	2,25–7,11	4,05	0,7–1,7	1,24
B	0,1–3,5	0,01–0,44	0,16	0,08–0,24	0,06
Be	0,005–0,01	0,01–0,04	0,03	< 0,01	< 0,01
Bi	0,1–2	0,01–0,06	0,01	0,01–0,12	0,05
Ca	200–3000	1 788–8 958	5 095	740–1 870	1 050
Cd	0,05–0,25	< 0,01	< 0,01	0,041–0,14	0,11
Co	0,01–0,5	0,01–0,15	0,019	0,03–0,12	0,07
Cr	0,1–4	0,11–0,47	0,25	0,14–0,57	0,3
Cu	7,5–20	2,94–7,72	4,0	5,1–8,8	6,8
Fe	10–50	36–89	66	29–108	59
Mg	20–200	271–660	463	68–174	91
Mn	0,1–2	0,99–3,63	2,1	2,0–4,5	3,3
Mo	0,02–2	0,008–0,026	0,011	< 0,01	< 0,01
Ni	0,1–2	0,37–1,4	0,52	0,03–0,35	0,15
P	75–200	228–339	276	271–442	371
Pb	0,1–5	1,83–8,32	3,6	1,2–4,5	2,4
Sb	0,005–1	0,07–0,24	0,18	0,07–0,31	0,18
Si	10–2 000	80–267	123	91–550	211
Sn	0,05–2,5	0,17–0,95	0,26	0,1–0,47	0,27
Sr	0,5–5	1,8–12,7	9,4	0,39–1,5	1,0
Ti	0,5–8	3,78–14,7	6,64	< 0,01	< 0,01
Zn	100–250	375–721	572	307–452	373

В процессе исследования по оценке содержания макро- и микроэлементов было выявлено превышение верхней допустимой границы содержания в г. Кызыле таких элементов, как Ca, Mg, Al, Ba, Pb, Zn, Sr. Соотношения между эссенциальными (Ca / Mg, Ca / P, Na / K, Zn / Cu) и токсичными элементами (Zn / Cd и Zn / Pb), возможно, оказывает воздействие на физиологические процессы. Многие работы указывают на то, что в будущем в процессе интерпретации результатов анализа минеральной составляю-

щей волос необходимо исследовать такие соотношения, однако пока знаний в этой области недостаточно. В качестве представления особенностей элементного статуса используется формула:

$$\text{Элементный портрет} = \frac{\text{Гиперэлементы}}{\text{Гипоэлементы}} = \frac{\text{Токсичные и потенц. токсичные} / \text{Усл. эссенциальные} / \text{Эссенциальные}}{\text{Эссенциальные} / \text{Условно эссенциальные}}$$

В числителе последовательно приводят элементы, содержание которых повышено: токсичные и потенциально токсичные, эссенциальные и условно эссенциальные микроэлементы, а в знаменателе записывают эссенциальные и условно эссенциальные элементы, содержание которых понижено [15. С. 40].

Для г. Кызыла данная формула имеет следующий вид:

$$\frac{\text{Ba, Pb, Al, Ti, Ag, Sr} / \text{Mn, Ca, Mg, Zn}}{\text{Cu}}.$$

Региональная специфика с. Парабель отражена в формуле:

$$\frac{\text{Ba, Al, Ag} / \text{Fe, P, Mn, Zn}}{\text{Mo}}.$$

### **Заключение**

Проведена оценка достоверности анализов волос, проводимых методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии по алгоритму межлабораторных сличительных испытаний. Результаты выборочных сличительных испытаний показали удовлетворительные результаты, подтверждающие правильность проводимых исследований и незначимость влияний матричных элементов в рамках допустимых показателей качества изменений. Подобного рода проверки достоверности проводимых анализов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в будущем планируется провести в сравнении с методами нейтронно-активационного анализа, атомной абсорбции, инверсионной вольтамперометрии и др. Результаты обследований выбранных регионов свидетельствуют о некотором элементном дисбалансе у жителей г. Кызыла и с. Парабель Томской области. Установлена региональная специфика накопления элементов Ca, Mg, Al, Ba, Pb, Zn, Sr для г. Кызыла и Ba, Al, Ag, Fe, P, Mn, Zn для с. Парабель.

### **Литература**

1. Скальный А.В., Скальная М.Г., Лакарова Е.В., Ломакин Ю.В., Шарипов К.О. Методы исследования элементного состава организма: теоретические и прикладные аспекты // Микроэлементы в медицине. 2012. № 13 (3). С. 14–18.
2. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Петрова Е.В. Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности регионов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 9. С. 50–59.



3. Нотова С.В., Киреева Г.Н., Жуковская Е.В., Грабеклис А.Р., Кияева Е.В., Скальный А.В., Дерягина Л.Е. Влияние антропогенных и геохимических факторов среды обитания на элементный статус детей Челябинской области // *Экология человека*. 2017. № 11. С. 23–28.
4. Скальный А.В., Березкина Е.С., Демидов В.А., Грабеклис А.Р., Скальная М.Г. Эколого-физиологическая оценка элементного статуса взрослого населения Республики Башкортостан // *Гигиена и санитария*. 2016. Т. 95, № 6. С. 533–538.
5. Кара-Сал И.Д. Оценка эколого-геохимического состояния территории города Кызыла (Республика Тыва) : автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. Томск, 2012. 23 с.
6. О состоянии и охране окружающей среды Томской области в 2017 году : государственный доклад / гл. ред. Ю.В. Лунева; редкол.: Ю.В. Лунева, Н. А. Чатурова; сост. Н.А. Чатурова; Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области, ОГБУ «Облкомприрода». Томск: Дельтаплан, 2018. 158 с.
7. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В. Структурно-методическая схема создания методик анализа окисдных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74, № 8. С. 15–17.
8. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // *Аналитика и контроль*. 2005. Т. 9, № 3. С. 245–249.
9. МУК 4.1.1482-03 Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : методические указания. М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрав России, 2003. 56 с.
10. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / под ред. Ю.А. Пентина. М. : Мир, 1991. 536 с.
11. МУ ФР.1.31.2013.13831 Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра : свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016.
12. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов н/Д. : Феникс, 2012. 346 с.
13. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М. : Оникс 21 век : Мир, 2004. 272 с.
14. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М. : Оникс 21 век : Мир, 2004. 216 с.
15. Агаджанян Н.А., Скальный А.В., Березкина Е.С., Демидов В.А., Грабеклис А.Р., Скальная М.Г. Референтные значения содержания химических элементов в волосах взрослых жителей Республики Татарстан // *Экология человека*. 2016. № 4. С. 38–44.

#### **Информация об авторах:**

**Отмахов Владимир Ильич**, д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

**Обухова Анастасия Валерьевна**, магистр АМП «Трансляционные химические и биомедицинские технологии» Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: nastyuffka95@mail.ru

**Ондар Сайлык Андреевна**, студент 5-го курса химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: sailyna@mail.ru

**Омельченко Мария Васильевна**, студент 4-го курса химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: masha.omko@gmail.com

**Рабцевич Евгения Сергеевна**, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета; инженер-исследователь ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

**Петрова Елена Васильевна**, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

Otmakhov V.I., Obuhova A.V., Ondar S.A.,  
Omelchenko M.V., Rabtsevich E.S., Petrova E.V.

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

### Evaluation of the reliability analyzing hair by arc atomic emission spectroscopy

*This paper focuses on the reliability of analyzing hair by arc atomic emission spectroscopy with multichannel analyzer emission spectra compared with the alternative procedure of determining chemical elements in biological fluids by mass spectrometry with inductively coupled plasma. To monitor the possibility of matrix effects on conducting the spectral analysis of hair, the IR-spectroscopy and X-ray analysis were used. The anionic composition for hair ash residue was determined by IR-spectroscopy. The main absorption band lies within 1450-1410  $\text{cm}^{-1}$  due to the sulfate ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , which also cause the absorption band of 878  $\text{cm}^{-1}$  and 712  $\text{cm}^{-1}$ . A small bending at 1114.3  $\text{cm}^{-1}$ , 679.8  $\text{cm}^{-1}$  is due to  $\text{SO}_4^{2-}$  ions. We can conclude that the dominant anions in the hair ash are  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ . XRD showed that the rest of the hair ash is mainly represented by the two crystalline phases:  $\text{CaSO}_4$  (65%) and  $\text{CaCO}_3$  (29%),  $\text{SiO}_2$  (6%). The set of methods for determining the main components in the ash residues of hair allows to establish close to the true composition of the mineral part of the sample, that none of them separately provides complete and necessary information about the composition.*

*Interlaboratory comparative tests were conducted by the following criteria: evaluating a preliminary result according to  $Q$ -criterion, evaluating equal accuracy of the samples obtained by the Fisher criterion, estimating the accuracy by comparing two average values of the Student's  $t$ -criterion. On the basis of the metrological evaluation, we conclude on the insignificance of the discrepancies in the results for the methods evaluated, which in turn allows us to draw a conclusion on the reliability of the laboratory tests carried out by arc spectroscopy. A new technique using arc AES analysis with MAES allows to determine rapidly the chemical composition of hairs with high accuracy. It also allows to compare the obtained data with reference values for different gender and age as well as to identify significant deviations. By means of hair elemental analysis, the authors found the hygienic indicators reflecting environmental and climatogeographic factors. In future, it is planned to perform this type of validation tests conducted by arc atomic emission spectroscopy in comparison with neutron activation analysis, atomic absorption, stripping voltammetry, and other methods. The in-field evaluation of the methods tested was implemented in the city of Kyzyl, Tyva Republic, and in the village of Parabel, Tomsk region. The survey results for the selected regions show a certain elemental imbalance among the residents of Kyzyl and Parabel. The authors determined the regional specificity of accumulating Ca, Mg, Al, Ba, Pb, Zn, and Sr for Kyzyl and Ba, Al, Ag, Fe, P, Mn, and Zn for Parabel.*

**Key words:** interlaboratory tests (ILT); toxic elements; hair; ecology; element status; Kyzyl city; Parabel village.

### References

1. Skalnyj A.V., Skalnaya M.G., Lakarova E.V., Lomakin Yu.V., SHaripov K.O. Metody issledovaniya ehlementnogo sostava organizma: teoreticheskie i prikladnye aspekty

- [*Methods of studying the elemental composition of the organism: theoretical and applied aspects*] // Microelements in medicine. 2012;13(3):14–18. In Russian
2. Otmakhov V.I., Obuhova A.V., Ondar S.A., Petrova E.V. Opredelenie ehlementnogo statusa cheloveka s cel'yu ocenki ehkologicheskoy bezopasnosti regionov [*Definition of elemental status of a person for the purpose of assessing the ecological safety of regions*] // Bulletin of Tomsk State University. Chemistry. 2017;9:50–59. In Russian
  3. Notova S.V., Kireeva G.N., ZHukovskaya E.V., Grabeklis A.R., Kiyaeva E.V., Skal'nyj A.V., Deryagina L.E. Vliyanie antropogennyh i geohimicheskikh faktorov sredy obitaniya na ehlementnyj status detej CHelyabinskoy oblasti [*Influence of anthropogenic and geochemical factors of habitat on elemental status of children of the Chelyabinsk*] // Ecology of man. 2017;11:23–28. In Russian
  4. Skal'nyj A.V., Berezkina E.S., Demidov V.A., Grabeklis A.R., Skalnaya M.G. EHkologo-fiziologicheskaya ocenka ehlementnogo statusa vzroslogo naseleniya Respubliki Bashkortostan [*Ecological and physiological assessment of the elemental status of the adult population of the Republic of Bashkortostan*] // Hygiene and Sanitation. 2016;95(6):533–538. In Russian
  5. Kara-Sal I.D. «Ocenka ehkologo–geohimicheskogo sostoyaniya territorii goroda Kyzyla (Respublika Tyva)» [Assessment of the ecological and geochemical state of the territory of the city of Kyzyl] (Republic of Tyva): dis. ... Dr. geogr. Sciences. Tomsk, 2012. 23 p. In Russian
  6. Gosudarstvennyj doklad «O sostoyanii i ohrane okruzhayushchej sredy Tomskoj oblasti v 2017 godu» [State report "On the state and protection of the environment of the Tomsk region in 2017"] / chapters. Ed. Yu.V. Luneva; rare.: Yu.V. Luneva, N.A. Chaturova; comp. N.A. Chaturova; Department of Natural Resources and Environmental Protection of Tomsk Oblast, Ogbku Oblcompriroda. Tomsk: The hang glider, 2018. 158 p. In Russian
  7. Otmakhov V.I., Petrova E.V., Varlamova N.V. Strukturno-metodicheskaya skhema sozdaniya metodik analiza oksidnyh materialov s primeneniem metoda atomno-ehmissionnoy spektroskopii [*Structural-methodical scheme for creating methods for analyzing oxide materials using atomic emission spectroscopy*] // Factory laboratory. Diagnostics of materials. 2008;74(8):15–17. In Russian
  8. Otmakhov V.I. Metodologicheskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-ehmissionnogo analiza razlichnyh ob"ektov [*Methodological features of creating methods for atomic emission analysis of various objects*] // Analytics and control. 2005;9(3):245–249. In Russian
  9. MUK 4.1.1482-03 Opredeleniye khimicheskikh elementov v biologicheskikh sredakh i preparatakh metodami atomno-emissionnoy spektroskopii s induktivno-svyazannoy plazmoy i mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy: metod. ukaz. [*Determination of chemical elements in biological media and preparations by the method of atomic emission spectroscopy with inductive-ion plasma and mass spectrometry with inductive-novoplazmennoy: Methodological guidelines.*]. Moscow : Federal Center of State Sanitary Epidemiological Supervision, Ministry of Health of Russia, 2003. 56 p. In Russian
  10. Nakamoto, K. «IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenij» [*IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*] // Moscow : The World, 1991. 536 p. In Russian
  11. MU FR.1.31.2013.13831 Metodika (metod) izmereniy massovoy kontsentratsii elementov v probakh volos metodom atomno-emissionnogo analiza s dugovym vozbuzhdeniyem

- spektra. Svidetelstvo ob attestatsii metodiki (metoda izmereniy) № 08-47 / 380.01.00143-2013.2016 [*Measurement procedure by the method of atomic analysis with arc excitation. Certificate of attestation of the methodology (measurement method) № 08-47 / 380.01.00143-2013.2016*]. In Russian
12. Smagunova A.N., Karpukova O.M. Metody matematicheskoy statistiki v analiticheskoy himii [*Methods of mathematical statistics in analytical chemistry*]. Rostov on Don: Phoenix, 2012. 346 p. In Russian
  13. Skalnyj A.V., Rudakov I. A. Bioelementy v meditsine [*Bioelements in medicine*] // Moscow : Publishing house "Onyx 21 century": The World, 2004. 272 p. In Russian
  14. Skalnyj A.V. Khimicheskiye elementy v fiziologii i ekologii cheloveka [*Chemical elements in human physiology and ecology*] // Moscow : Publishing house "Onyx 21 century": The World, 2004. 216 p. In Russian
  15. Agadzhanian N.A., Skalnyj A.V., Berezkina E.S., Demidov V.A., Grabeklis A.R., Skalnaya M.G. Referentnye znacheniya sodержaniya himicheskikh ehlementov v volosah vzroslykh zhitelej Respubliki Tatarstan [*Reference values of the content of chemical elements in the hair of adult peoples of the Republic of Tatarstan*] // Human Ecology. 2016;4:38–44. In Russian

**Information about authors:**

**Otmakhov Vladimir I.**, PhD, Professor, Department of Analytical Chemistry Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: otmahov2004@mail.ru

**Obuhova Anastasia V.**, bachelor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nastyuffka95@mail.ru

**Ondar Saylyk A.**, student, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sailyna@mail.ru

**Omelchenko Maria V.**, student, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: masha.omko@gmail.com

**Rabtsevich Eugenia S.**, graduate student, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry; Research Engineer, CCU "Analytical center of natural systems geochemistry", National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

**Petrova Elena V.**, PhD, Associate Professor, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: elena1207@sibmail.com