

20. NSAM N 512-MS. Determination of element composition in plant materials by atomic-emission and mass-spectral methods of analysis. — Moscow: FNMC LISMS "VIMS", 2011. — 50 p. [in Russian].
21. Reference materials. <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexi-content/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746> (accessed December 9, 2018) [in Russian].
22. Moody J. R., Beary E. S. Purified reagents for trace metal analysis / Talanta. 1982. Vol. 29. N 11A. P. 1003 – 1010.
23. Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N. Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / Geochem. Int. 2008. N 10. P. 1085 – 1091.
24. Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Chirko O. S., Chernonozhkin S. M. Determination of major and trace elements by inductively coupled mass-spectrometry in silicate rocks after fusion with LiBO₂ / Analit. Kontrol'. 2012. Vol. 16. N 2. P. 1 – 9 [in Russian].
25. Smirnova E. V., Zarubina O. V. Determination of major and trace elements in biologica certified reference materials of plant and animal origin by inductively coupled mass-spectrometry / Standart. Obraztsy. 2014. N 3. P. 45 – 57 [in Russian].
26. Markova Iu. N., Anchutina E. A., Kerber E. V., et al. Applicability evaluation of procedure for measurement of rock composition for analysis of plant materials by X-ray fluorescence method with the use of synchrotron radiation / Standart. Obraztsy. 2013. N 4. P. 19 – 24 [in Russian].
27. Novitskii P. V., Zograf I. A. Assessment of the error of measurement results. — Leningrad: Énergoatomizdat, 1985. — 248 p. [in Russian].
28. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Susloparova V. E., Manokhina S. N. Assessing extent-of-equivalence of Chinese and Russian certified reference materials of plants using data of mass spectrometry with inductively coupled plasma / Standart. Obraztsy. 2014. N 3. P. 24 – 32 [in Russian].
29. Obrazovskii E. G. Basics of the chemical metrology: study manual. — Novosibirsk: Izd. NGU, 2012. — 180 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29>

АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ГРАДУИРОВКОЙ В ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© Татьяна Анатольевна Каримова^{1*}, Георгий Львович Бухбиндер²

¹ АО «Сибирское ПГО», Россия, 660020, г. Красноярск, ул. Березина, 3д; e-mail: *malaeva.tatyana@bk.ru

² Представительство Intertech Trading Corporation, Россия, 660049, г. Красноярск, ул. Ленина, 52; e-mail: glb@intertech-corp.ru

*Статья поступила 28 декабря 2018 г. Поступила после доработки 3 апреля 2019 г.
Принята к публикации 22 апреля 2019 г.*

При выполнении силикатного анализа геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) впервые на практике реализован способ градуировки в относительных концентрациях, который ранее применялся только для анализа цветных и черных металлов. В случае геологических материалов при реализации градуировки в относительных концентрациях необходимо принять во внимание и решить следующие проблемы: не все компоненты проб определяются методом АЭС-ИСП; матричные элементы могут присутствовать в разных степенях окисления. Растворение ГСО состава руд и геологических материалов проведено в две стадии в автоклавах при температуре 180 °C в системе HotBlock 200. На первой стадии использовали смесь HCl, HNO₃ и HF, на второй — добавляли 4 %-ный раствор Н₃BO₃. Выполнено сравнение повторяемости и промежуточной прецизионности при использовании градуировки в относительных концентрациях, в абсолютных интенсивностях и с индием в качестве внутреннего стандарта при определении SiO₂ (в диапазоне содержаний 40 – 75 %), Al₂O₃, (5 – 20 %) CaO (0,25 – 15 %), MgO (0,1 – 15 %), Fe₂O₃ (0,5 – 15 %), Na₂O (0,5 – 10 %), K₂O (0,5 – 5 %), P₂O₅ (0,01 – 0,3 %), MnO (0,03 – 0,5 %), TiO₂ (0,05 – 2 %). Градуировка в относительных концентрациях обеспечивает лучшие метрологические характеристики по сравнению с другими вариантами градуировки при анализе геологических материалов. Основные причины такого улучшения: исключение погрешности калибровки мерной посуды и погрешности взвешивания навесок анализируемых материалов из суммарной погрешности анализа; измерение больших значений интенсивностей элемента основы; более высокая точность измерения отношения интенсивностей по сравнению с измерением абсолютных интенсивностей.

Ключевые слова: геологические материалы; градуировка в относительных концентрациях; силикатный анализ; АЭС-ИСП.

ANALYSIS OF GEOLOGICAL MATERIALS BY ICP-AES WITH CALIBRATION IN CONCENTRATION RATIO

© Tatyana A. Karimova^{1*}, George L. Buchbinder²

¹ Siberian PGO, 3d Berezina st., Krasnoyarsk, 660020, Russia; e-mail: *malaeva.tatyana@bk.ru

² Intertech Trading Corporation in Siberia, 52 Lenina st., Krasnoyarsk, 660049, Russia; e-mail: glb@intertech-corp.ru

Received December 28, 2018. Revised April 3, 2019. Accepted April 22, 2019.

A method of calibration in relative concentrations (concentration ratio) previously used only in analysis of non-ferrous and ferrous metals was first implemented when performing silicate analysis of geological materials using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (AES-ICP). Prior to apply the Concentration Calibration Ratio to analysis of geological materials it is necessary to consider and address the following problems: some of the components are not determined by ICP-AES, matrix elements may be present in different oxidation states. Sample preparation of ores and geological materials was carried out in autoclaves heated at 180°C using HotBlock 200 system. A mixture HCl/HNO₃/HF was used at the first step and then added with a 4% H₃BO₃ solution. The repeatability and intermediate precision of determination when using Concentration Ratio Calibration, calibration without internal standard and Calibration with In as internal standard are compared for determination of SiO₂ (content 40–75%), Al₂O₃ (5–20%), CaO (0.25–15%), MgO (0.1–15%), Fe₂O₃ (0.5–15%), Na₂O (0.5–10%), K₂O (0.5–5%), P₂O₅ (0.01–0.3%), MnO (0.03–0.5%), and TiO₂ (0.05–2%). The use of Concentration Ratio Calibration provides better metrological characteristics, repeatability and precision in analysis of geological materials compared to other calibration procedures due to elimination of the calibration error of balances and volumetric flasks from total error of analysis; measuring the large intensities of the base element; and better accuracy of measuring the intensity ratio compared to absolute intensity measurements.

Keywords: geological materials; concentration ratio calibration; silicate analysis; ICP-AES.

Введение

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) широко используется для анализа геологических материалов [1–3]. Хотя сам метод характеризуется хорошей повторяемостью измерений (S_r — не более 0,5–1 % отн.), существующие методики анализа геологических материалов с использованием АЭС-ИСП имеют метрологические характеристики (о, на уровне 1–10 % отн.) [4, 5], которые уступают классическим химическим методам анализа. Это может быть связано с неэффективными способами пробоподготовки и градуировки, используемыми в методиках.

Перспективным направлением повышения точности результатов анализа геологических материалов методом АЭС-ИСП является градуировка в относительных концентрациях. Такой вариант градуировки используется при анализе цветных и черных металлов [6, 7], когда можно утверждать, что:

$$C_{\text{осн}} + C_1 + C_2 + \dots + C_n = 100 \%. \quad (1)$$

В случае геологических материалов при реализации градуировки в относительных концентрациях необходимо принять во внимание и решить следующие проблемы: не все компоненты проб определяются методом АЭС-ИСП; матричные элементы, которые вносят большой вклад в сумму 100 %, могут присутствовать в разных степенях окисления.

Цель данной работы — реализация способа градуировки в относительных концентрациях при анализе геологических образцов методом АЭС-ИСП и сопоставление метрологических характеристик разработанного способа градуировки с градуировкой в абсолютных интенсивностях и с использованием внутреннего стандарта.

Экспериментальная часть

В работе использовали спектрометр iCAP 7400 Duo производства Thermo Fisher Scientific (США) с двойным наблюдением плазмы и программным обеспечением iTEVA, которое включает опцию градуировки в относительных концентрациях. Измерения проводили, используя и аксиальный — для определения примесных компонентов с максимально высокой чувствительностью, и радиальный обзор плазмы — для достижения максимальной точности при определении матричных компонентов по линейным градуировочным графикам с высоким отношением сигнал/шум. Выбранные линии, распределение их по группам, отнесение к линиям внутреннего стандарта приведены в табл. 1.

Для нескольких матричных элементов использовали по две линии и их переключение в целях расширения динамического диапазона методики (табл. 2).

Растворение образцов проводили в системе подготовки проб в закрытых пробирках и авто-

Таблица 1. Распределение выбранных аналитических линий элементов по группам

Линии внутреннего стандарта, нм, обзор плазмы	Линии определяемых элементов, нм
Si I 212,412, аксиальный обзор плазмы	Co II 228,616; Cr II 205,560; Mo II 202,030; Ni II 231,604; P I 213,618; S I 182,034; Pb II 220,353; Zn II 206,200
Si I 212,412, радиальный обзор плазмы	Al I 237,312; Ba II 455,403; Be II 313,107; Ca II 317,933; Ca II 318,128; Fe II 271,441; Fe II 275,574; La II 333,749; Mg II 279,079; Mn II 257,610; Sr II 421,552; Ti II 337,280; V II 292,402; Y II 371,030; Zr II 339,198
Si I 390,552, радиальный обзор плазмы	Al I 394,401; Cu I 324,754; K I 766,490; Li I 670,784; Na I 589,592; Na I 818,326; Mg I 285,213

Таблица 2. Диапазоны определяемых содержаний макропонентов в геологических образцах

Компонент	Аналитическая линия, нм	Диапазон определяемых содержаний компонента, %
Al ₂ O ₃	394,401	0,02 – 16
	237,312	15 – 30
Fe ₂ O ₃	275,574	0,01 – 12
	271,441	10 – 40
MgO	285,213	0,01 – 3
	279,079	1 – 15
CaO	317,933	0,01 – 15
	318,128	12 – 30
Na ₂ O	589,592	0,05 – 5
	818,326	4 – 15
P ₂ O ₅	213,618*	0,001 – 0,075
	213,618**	0,07 – 2
K ₂ O	766,490	0,02 – 5
MnO	257,610	0,01 – 2
TiO ₂	337,280	0,01 – 2
SiO ₂	212,412	25 – 100
	390,552	
S	182,034	0,002 – 2

Примечание. * — аксиальный обзор плазмы; ** — радиальный обзор плазмы.

Обсуждение результатов

Мы разработали схему применения градуировки в относительных концентрациях для геологических материалов. В первом приближении формулу (1) с учетом потерь при прокаливании (п.п.п.) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} C_{\text{SiO}_2} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + C_{\text{CaO}} + \dots \\ \dots + C_{\text{S}} + \dots + C_{\text{ZrO}_2} + \text{п. п. п.} = 100\%. \end{aligned} \quad (2)$$

Хотя в действительности элементы в исходных пробах находятся в составе разнообразных минералов, эта формула справедлива, так как в итоге большинство минералов можно записать в виде оксидов. Запись матричных элементов в виде оксидов является традиционной при выполнении силикатного анализа геологических материалов [2]. В большинстве свидетельств на стандартные образцы матричные элементы горных пород указаны в виде оксидов: SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO, TiO₂. В уравнение 2 мы включили все элементы в виде оксидов, кроме серы. Достаточно часто такие элементы, как Ba, Sr, Zn, Zr, присутствуют в больших количествах, чем P, Mn, Ti. Для серы было сделано исключение, так как она может быть связана с другими элементами не только через кислород.

Если в формуле (2) п.п.п. перенести в правую часть уравнения и все члены уравнения разделить на содержание SiO₂, получится:

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}} + \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{SiO}_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{\text{SiO}_2}} - 1. \quad (3)$$

В левой части уравнения (3) находятся относительные концентрации — отношения содержаний компонентов к содержанию матричного компонента (в случае силикатных материалов — SiO₂). С использованием градуировочных растворов можно построить зависимость, которая для каждого компонента связывает относительные интенсивности (соотношения интенсивностей линий элементов и кремния) с относительными концентрациями (соотношениями массовых долей компонентов и оксида кремния). Пример

клавах HotBlock 200 производства Environmental Express (США). Для градуировки использовали кремний чистотой 99,999 % и ГСО горных пород и руд: СГД-2А и ССв-1 производства ГЕОХИ СО РАН (г. Иркутск); СО-20 производства ОАО «ЗСИЦ» (г. Новоузенск); СНС-1 и ДВТ производства НИИ прикладной физики ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»; ОСО 48-85 производства ЗАО «Центргеоаналит» (г. Караганда). Эти стандартные образцы в достаточно полной мере отражают содержание определяемых компонентов в разнообразных геологических материалах и позволяют построить градуировочные зависимости в диапазонах содержаний, указанных в табл. 2.

такой зависимости (для Al_2O_3) приведен на рисунке.

В процессе анализа неизвестных проб спектрометр измеряет интенсивности линий элементов, компьютер пересчитывает эти значения в относительные интенсивности, которые, исходя из градуировочных графиков, пересчитывают в относительные концентрации. Далее эти относительные концентрации подставляют в уравнение (1) и с учетом измеренных независимо потерь при прокаливании рассчитывают C_{SiO_2} . После этого, исходя из относительных концентраций, можно рассчитать массовые доли каждого компонента в анализируемом образце.

При выполнении анализа образцов с градуировкой в относительных концентрациях необходимо соблюдать следующие правила:

обеспечить полный перевод компонентов в раствор и исключить их потерю в виде летучих соединений;

определять все компоненты, содержание которых в образце превышает 0,001 % масс; сумма примесей, содержание которых находится ниже 0,001 %, не оказывает влияния на погрешность определения матричных компонентов;

использовать реактивы достаточной степени чистоты, так как холостая проба в этом варианте выполнения анализа отсутствует.

При приготовлении нулевого раствора для градуировки в относительных концентрациях навеску кремния массой 0,0935 г помещали в автоклав, добавляли 3 см³ воды, 1 см³ HNO_3 , 1,5 см³ HF. Автоклавы нагревали в течение 30 мин в системе HotBlock 200 при температуре 180 °C. Раствор переносили в пластиковую мерную колбу объемом 100 см³, добавляли 16 см³ HCl , 10 см³ 4 %-ного раствора H_3BO_3 , доводили объем раствора до метки водой и перемешивали.

Для приготовления остальных градуировочных растворов навески ГСО горных пород и руд, указанных выше, массой 0,1 г переводили в раствор в две стадии в автоклавах. На первой стадии использовали смесь 8 см³ HCl , 0,3 см³ HNO_3 и от 0,3 до 0,8 см³ HF. Количество HF зависит от содержания SiO_2 . Эксперименты показали, что для растворения материалов, содержащих менее 30 % SiO_2 , достаточно 0,3 см³ HF; для растворения образцов, содержащих от 30 до 50 % SiO_2 — 0,6 см³ HF, при содержаниях SiO_2 больше 50 % — 0,8 см³ HF. На второй стадии вводили 5 см³ 4 %-ного раствора H_3BO_3 . Автоклавы нагревали в системе HotBlock 200 при температуре 180 °C в течение 60 мин на первой стадии и 15 мин — на второй стадии. Полученные растворы переносили в полипропиленовые пробирки, доводили объем до метки 50 см³ водой и перемешивали. Растворы были прозрачными без осадка, что свидетельствует о полном растворении ГСО.

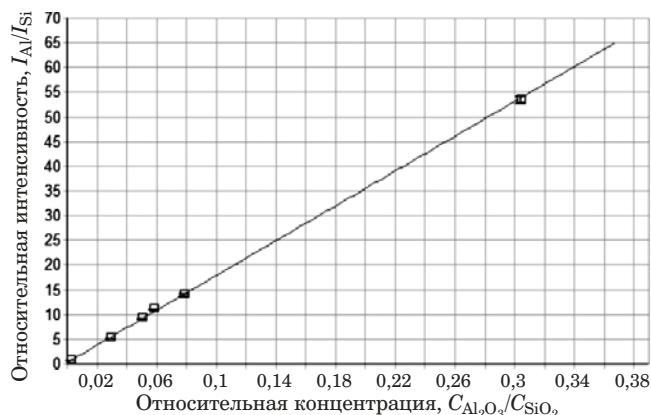


График в относительных концентрациях для Al_2O_3

С использованием одних и тех же растворов были построены градуировочные графики: 1) в относительных концентрациях; 2) в абсолютных интенсивностях; 3) с внутренним стандартом — In, который добавляли во все растворы в концентрации 10 мкг/см³. При использовании In в качестве внутреннего стандарта линии Si I 212,402 нм и Si I 390,552 нм (см. табл. 1) были заменены на линии In II 230,606 нм и In I 325,609 нм. Коэффициенты корреляции во всех случаях не отличаются друг от друга и имеют значения более 0,999, что подтверждает высокое качество аттестации ГСО различных производителей и полное растворение матричных компонентов стандартных образцов.

Чтобы оценить значения повторяемости и промежуточной прецизионности, проанализировали несколько партий геологических проб. Результаты этого эксперимента (табл. 3, 4) показывают, что при градуировке с использованием ГСО горных пород:

метод АЭС-ИСП обеспечивает повторяемость результатов определения матричных элементов на уровне 1 % отн., что примерно совпадает с повторяемостью измерений выходных «чистых» сигналов спектрометра iCAP 7400 Duo, указанной в методике поверки;

использование градуировки в относительных концентрациях обеспечивает лучшую повторяемость и промежуточную прецизионность по сравнению с другими вариантами градуировки;

применение внутреннего стандарта In в концентрации 10 мкг/см³ приводит в основном к ухудшению значений повторяемости и промежуточной прецизионности.

Улучшение метрологических характеристик метода АЭС-ИСП при анализе геологических материалов с использованием градуировки в относительных концентрациях мы связываем со следующими факторами:

из общей погрешности анализа исключаются погрешности взвешивания образца массой 0,1 г

на аналитических весах и доведения раствора до конечного объема 50 см³, отсутствуют дозирование аликовой части раствора внутреннего стандарта и связанная с этим погрешность;

интенсивности линий внутреннего стандарта — элемента основы — имеют высокие значения и не подвержены спектральным наложениям от других элементов; концентрация кремния (500 – 2000 мкг/см³) в десятки — сотни раз превосходит концентрации внутреннего стандарта (1 – 25 мкг/см³), которые обычно вводят в анализируемые растворы;

отношения интенсивностей линий измеряются точнее, чем абсолютные значения интенсивностей, аналогично тому, что двухлучевые спектрометры демонстрируют более высокую точность измерений по отношению к однолучевым.

Исключением из общей тенденции улучшения метрологических характеристик метода ана-

лиза оказался фосфор. Ухудшение метрологических характеристик при определении фосфора, хотя и приемлемое, требует дополнительных исследований.

В табл. 5 приведены результаты анализа ГСО горных пород, не участвовавших в построении градуировочных графиков, они демонстрируют хорошее совпадение с аттестованными характеристиками.

Заключение

Таким образом, при анализе геологических материалов методом АЭС-ИСП градуировка в относительных концентрациях обеспечивает лучшие метрологические характеристики по сравнению с другими вариантами градуировки за счет исключения погрешности взятия навесок образцов и погрешности мерной посуды из общей погрешности анализа, более точного измерения от-

Таблица 3. Относительное стандартное отклонение повторяемости, % отн. (n = 20)

Компонент	Диапазон определяемых содержаний, % массовая доля	С градуировочными графиками в абсолютных интенсивностях	С градуировочными графиками с внутренним стандартом In	С градуировочными графиками в относительных концентрациях
Al ₂ O ₃	5,0 – 20,0	1,4	1,7	1,3
CaO	0,25 – 15,00	1,2	1,6	1,1
Fe ₂ O ₃	0,50 – 15,00	1,4	1,6	0,5
K ₂ O	0,50 – 5,00	2,8	2,2	0,7
MgO	0,10 – 15,00	1,3	2,2	0,5
MnO	0,030 – 0,500	1,5	2,1	1,0
Na ₂ O	0,50 – 10,00	2,2	2,0	1,2
P ₂ O ₅	0,010 – 0,300	1,5	1,2	2,5
SiO ₂	40,0 – 75,0	1,1	2,1	0,4
TiO ₂	0,050 – 2,00	1,7	1,9	0,5

Таблица 4. Относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности, % отн. (n = 10)

Компонент	Диапазон определяемых содержаний, % массовая доля	С градуировочными графиками в абсолютных интенсивностях	С градуировочными графиками с внутренним стандартом In	С градуировочными графиками в относительных концентрациях
Al ₂ O ₃	5,0 – 20,0	2,0	2,4	1,8
CaO	0,25 – 15,00	1,7	2,2	1,5
Fe ₂ O ₃	0,50 – 15,00	2,0	2,2	0,7
K ₂ O	0,50 – 5,00	3,9	3,1	1,0
MgO	0,10 – 15,00	1,8	3,1	0,7
MnO	0,030 – 0,500	2,1	2,9	1,4
Na ₂ O	0,50 – 10,00	3,1	2,8	1,7
P ₂ O ₅	0,010 – 0,300	2,1	1,7	3,5
SiO ₂	40,0 – 75,0	1,5	2,9	0,6
TiO ₂	0,050 – 2,00	2,4	2,7	0,7

Таблица 5. Результаты анализа ГСО горных пород, %

Компонент	СТ-2А (ГСО 8671-2005)		СГ-3 (ГСО 3333-85)	
	Аттестовано C _{атт} ± δ	Найдено, C ± Δ	Аттестовано C _{атт} ± δ	Найдено, C ± Δ
Al ₂ O ₃	14,63 ± 0,17	14,73 ± 0,50	10,64 ± 0,07	10,79 ± 0,36
CaO	10,42 ± 0,14	10,38 ± 0,31	0,32 ± 0,03	0,28 ± 0,01
Fe ₂ O ₃	14,62 ± 0,14	14,46 ± 0,20	4,60 ± 0,07	4,70 ± 0,06
K ₂ O	0,46 ± 0,02	0,45 ± 0,01	4,64 ± 0,06	4,70 ± 0,09
MgO	7,51 ± 0,17	7,50 ± 0,10	0,10 ± 0,02	0,082 ± 0,001
MnO	0,21 ± 0,01	0,218 ± 0,006	0,120 ± 0,005	0,132 ± 0,004
Na ₂ O	2,32 ± 0,09	2,41 ± 0,07	4,24 ± 0,05	4,32 ± 0,13
P ₂ O ₅	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,024 ± 0,003	0,022 ± 0,001
SiO ₂	47,99 ± 0,19	47,52 ± 0,57	74,76 ± 0,15	74,23 ± 0,89
TiO ₂	1,59 ± 0,05	1,57 ± 0,02	0,26 ± 0,01	0,284 ± 0,004

ношений интенсивностей линий определяемого компонента и основы.

Метод в сочетании с растворением в нагреваемых автоклавах в системе HotBlock может быть также применен для выполнения силикатного анализа золы угля и нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
2. Bings N. H., Bogaerts A., Broekart J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 15. P. 4653 – 4681.
3. Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Г. Н. Анопшина. — Новосибирск: Гео, 2016. — 622 с.
4. НСАМ № 487-ХС. Определение натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах, объектах окружающей среды атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанный плазмой. — М.: ВИМС, 2002. — 25 с.
5. НСАМ № 522-АЭС. Определение массовой доли оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в марганцевых рудах атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанный плазмой. — М.: ВИМС, 2012. — 28 с.
6. СТ РК 2688–2015. Золото лигатурное. Технические условия. — Астана: РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии», 2015. — 78 с.
7. Бухбиндер Г. Л., Коротков В. А., Арак М. Н., Шихарева Н. П. Анализ катодной меди на спектрометрах серии iCAP 6000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 71. № 3. С. 11 – 13.

REFERENCES

1. Thompson M., Walsh J. N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. — Glasgow – London: Blackie, 1983. — 268 p.
2. Bings N. H., Bogaerts A., Broekart J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 15. P. 4653 – 4681.
3. Chemical analysis in Geology and Geochemistry / Anoshin G. N. (ed.). — Novosibirsk: Geo, 2016. — 622 p. [in Russian].
4. NSAM No. 487-KhS. AES analysis of Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron in Rocks and Environmental Samples. — Moscow: VIMS, 2002. — 25 p. [in Russian].
5. NSAM No. 522-AES. AES analysis Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron Oxides in Manganese Rocks. — Moscow: VIMS, 2012. — 28 p. [in Russian].
6. ST RK 2688–2015. Gold ligature. Technical requirements. — Astana: RGP “Kazakhstan Institute of Standardization and Metrology”, 2015. — 78 p. [in Russian].
7. Buchbinder G. L., Korotkov V. A., Arak M. N., Shikhareva N. P. Cathode Copper Analysis using iCAP 6000 series spectrometers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 71. N 3. P. 11 – 13 [in Russian].