

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-43-48>

## АТТЕСТАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАДУИРОВКИ ПО ОТНОШЕНИЯМ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© **Георгий Львович Бухбиндер<sup>1\*</sup>, Татьяна Анатольевна Каримова<sup>2</sup>, Сергей Васильевич Качин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ООО «Сибирские Аналитические Системы», Россия, 660049, г. Красноярск, ул. Ленина, д. 52; \*e-mail: glb@sas24.ru

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, д. 79; e-mail: malaeva.tatyana@bk.ru

*Статья поступила 10 декабря 2022 г. Поступила после доработки 20 декабря 2022 г. Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с градуировкой по отношениям концентраций позволяет значительно улучшить аттестованные характеристики стандартных образцов состава металлов, сплавов, технических и геологических материалов за счет исключения из общей погрешности анализа погрешностей взятия навески, доведения раствора до конечного объема и добавления внутреннего стандарта. Для полного перевода в раствор ильменитовых и цирконовых концентратов, а также огнеупоров и геологических проб с высоким содержанием хрома, разработан способ сплавления с гидроксидом лития в серебряных тиглях. По сравнению со сплавлением с металлом лития в платиновых тиглях предлагаемый метод обладает следующими преимуществами: стоимость тиглей значительно ниже, растворимость плава выше, появляется возможность определения бора как примеси в анализируемых материалах. Основной принцип градуировки по отношениям концентраций — сумма аттестованных массовых долей и, соответственно, положительных погрешностей определяемых компонентов не может превышать 100 % — необходимо применять при аттестации стандартных образцов даже тогда, когда не используется метод АЭС-ИСП. В то время как обычные способы градуировки используют одномерное пространство и одномерную прослеживаемость, градуировка по отношениям концентраций создает  $n$ -мерное пространство и обеспечивает более высокую точность результатов за счет  $n$ -мерной прослеживаемости. Необходимо создать теорию  $n$ -мерной прослеживаемости, которая обеспечит на практике более надежную аттестацию стандартных образцов по сравнению с существующими принципами.

**Ключевые слова:** градуировка по отношениям концентраций; ильменитовые концентраты; огнеупоры; серебряные тигли; стандартные образцы; сплавление с гидроксидом лития; прослеживаемость;  $n$ -мерная прослеживаемость; цирконовые концентраты.

## APPLICATION OF VERIFICATION AND VALIDATION PROCEDURES DEPENDING ON THE METHOD USED

© **George L. Buchbinder<sup>1\*</sup>, Tatyana A. Karimova<sup>2</sup>, Sergey V. Kachin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Siberian Analytical Systems Ltd., 52, Lenina ul., Krasnoyarsk, 660049, Russia; \*e-mail: glb@sas24.ru

<sup>2</sup> Siberian Federal University, 79, Svobodny prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia; e-mail: malaeva.tatyana@bk.ru

*Received December 10, 2022. Revised December 20, 2022. Accepted December 28, 2022.*

An ICP-AES method with Concentration Ratio Calibration (calibration in relative concentrations) makes it possible to improve significantly the metrological characteristics of certified reference materials (metals, alloys, technical and geological materials). The main reasons for this improvement are the advantages of the ICP-AES in combination with the advantages of the Concentration Ratio Calibration. The errors of sample weighting and the uncertainty of final volume, as well as the error attributed to the addition internal standard aliquot are excluded from the total error of analysis. Lithium hydroxide fusion in silver crucibles has been developed for the complete transfer of the ilmenite and zirconium concentrates, as well as Mg- and Cr-based refractories into solution. Compared with fusion with lithium metaborate in platinum crucibles, the proposed method is advantageous for a significantly lower cost of crucibles, higher solubility of the melt, and possibility of boron determination as an impurity in the analyzed materials. When certifying the reference samples, it is necessary to use the main principle of Concentration Ratio Calibration, i.e., the total amount of certified mass fractions and positive errors of the components to be determined should

not exceed 100 % even when the ICP-AES method is not used. While conventional calibration methods use one-dimensional space and one-dimensional traceability, the concentration ratio calibration works in  $n$ -dimensional space and provides higher accuracy of results due to  $n$ -dimensional traceability. It is necessary to develop a theory of  $n$ -dimensional traceability, which will provide a more reliable certification of reference samples in practice than the one-dimensional traceability that exists today.

**Keywords:** concentration ratio calibration; ilmenite concentrates; zircon concentrates; refractories; silver crucibles; lithium hydroxide fusion; traceability;  $n$ -dimensional traceability.

## Введение

Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с градуировкой по отношениям концентраций позволяет значительно повысить точность определения компонентов в металлах, сплавах [1, 2], геологических образцах [3, 4] и технических материалах [5]. Этот метод анализа применим во всех случаях, когда можно утверждать, что сумма содержаний основного ( $C_{\text{осн}}$ ) и остальных компонентов ( $C_1, C_2, \dots, C_n$ ) в образце составляет 100 %:

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

При делении всех членов уравнения (1) на  $C_{\text{осн}}$  получится основное уравнение для расчета содержаний компонентов в образцах:

$$1 + \frac{C_1}{C_{\text{осн}}} + \frac{C_2}{C_{\text{осн}}} + \dots + \frac{C_n}{C_{\text{осн}}} = \frac{100 \%}{C_{\text{осн}}}. \quad (2)$$

Градуировочные графики строят в координатах «относительная интенсивность (отношение интенсивностей сигналов определяемого элемента и основы,  $I_{\text{эл}}/I_{\text{осн}}$ ) — отношение концентраций определяемого компонента и основы ( $C_{\text{эл}}/C_{\text{осн}}$ )». Количество градуировочных графиков совпадает с количеством определяемых компонентов в пробе. При анализе неизвестного образца по градуировочным графикам рассчитывают отношения концентраций, затем — концентрацию основы и концентрации остальных компонентов.

Для использования градуировки по отношениям концентраций подходят любые методы, которые могут обеспечить одновременное определение всех компонентов в образце, например, АЭС с искровым возбуждением, АЭС-ИСП, рентгенофлуоресцентный анализ [6, 7]. Если есть компоненты пробы ( $C_{\text{ост}}$ ), которые не могут быть определены данным методом, они должны быть определены альтернативными методами. В этом случае содержания компонентов в образцах ( $C_{\text{изм}}$ ), рассчитанные в соответствии с уравнением (2), необходимо скорректировать:

$$C = C_{\text{изм}} \frac{100 \% - C_{\text{ост}}}{100 \%}. \quad (3)$$

Перечисленные выше методы хорошо подходят для рутинного анализа неизвестных проб. Для аттестации стандартных образцов предпочтительнее использовать метод АЭС-ИСП, имеющий ряд преимуществ: высокую чувствительность, низкий уровень матричных влияний, линейность градуировочных графиков в пределах 4–6 порядков величины концентрации [8]. Самым главным достоинством метода являются обеспечение прослеживаемости к исходным чистым компонентам и независимость от существующих стандартных образцов: градуировочные растворы могут быть легко смоделированы. Это позволяет определять новые компоненты, которые не были аттестованы ранее, и предотвращает перенос ошибок аттестации предыдущих стандартных образцов на новые.

Благодаря градуировке по отношениям концентраций применительно к методу АЭС-ИСП из общей погрешности анализа исключаются погрешности градуировки мерной посуды и взвешивания навесок анализируемых материалов [3]. Аналитические линии основных компонентов имеют большие значения интенсивностей и не подвержены матричным влияниям и спектральным наложениям по сравнению с линиями добавляемых внутренних стандартов.

Для успешного применения метода АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций необходимо выполнить следующие условия: 1) процедура подготовки проб к анализу должна быть единой, простой, экспрессной, с минимальным расходом химических реактивов; 2) определение всех элементов (и матричных, и примесных), присутствующих в анализируемых образцах, должно быть одновременным.

## Экспериментальная часть

В работе использовали спектрометры iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP Duo (Thermo Fisher Scientific, США) с одновременным измерением интенсивностей аналитических линий элементов и двойным наблюдением плазмы в диапазоне длин волн от 166 до 847 нм. Спектрометры контролируются программным обеспечением iTeva и/или Qtegra, каждое из которых позволяет осуществлять градуировку спектрометра по отношениям концентраций.

Условия измерений и параметры источника ИСП для спектрометров iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP Duo в режиме двойного наблюдения плазмы приведены ниже:

Число параллельных измерений . . . . .	2
Время интегрирования детектора, с . . . . .	10
Распылитель . . . . .	MiraMist
Распылительный поток, л/мин . . . . .	0,60
Вспомогательный поток, л/мин. . . . .	0,5
Охлаждающий поток, л/мин. . . . .	12
Мощность, подводимая к плазме, Вт. . . . .	1000
Скорость вращения перистальтического насоса, мин <sup>-1</sup> . . . . .	60

Для полного разложения стандартных образцов ильменитового (ГСО 8850–2006) и цирконового (ГСО 4087–87) концентратов, огнеупора хромитопериклазового типа ХПЗ (ГСО 4117–87), дунита СДУ-1 (ГСО 4233–88) исследовали сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях. Применяли гидроксид лития производства ПАО «ХМЗ» (г. Красноярск), системы HotBox 300 (ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск) для работы с пробирками вместимостью 110 см<sup>3</sup>, серебряные тигли № 102-7 по ГОСТ 6563, муфельные печи с максимальной температурой нагрева не менее 900 °С.

Навески гидроксида лития массой 1 г и цирконового концентрата массой 0,1 г помещали в тигель и проводили сплавление при температуре 720 °С в течение 20 мин. После охлаждения тигель помещали в полипропиленовую пробирку вместимостью 110 см<sup>3</sup>, добавляли 70 см<sup>3</sup> раствора разбавленной HCl (1:5) и 0,25 см<sup>3</sup> HF. Пробирку закрывали крышкой и помещали в систему HotBox 300 при температуре 100 °С до полного растворения плавня, которое обычно продолжалось от 30 до 60 мин. Полученный раствор переносили в другую пробирку или в пластиковую мерную колбу и доводили объем раствора до 100 см<sup>3</sup> разбавленной HCl (1:5).

Растворение ильменитовых концентратов, геологических образцов и огнеупоров с высоким содержанием хрома проводили по такой же схеме, но сплавление выполняли при температуре 820 °С и при растворении плавня добавляли 0,1 см<sup>3</sup> HF. Увеличение температуры необходимо для сплавления хромита, который присутствует в больших количествах, в частности, в ильменитовых концентратах. Он не полностью переходит в раствор, если сплавление проводить при меньших температурах.

Сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях имеет ряд преимуществ по сравнению с популярным вариантом сплавления с метаборатом лития в платиновых тиглях [9]: стоимость тиглей значительно меньше; стоимость применяемых муфельных печей — ниже;

выщелачивание плава происходит существенно быстрее и проще, так как не нужно переводить в раствор большие количества борной кислоты; меньше уровень спектральных наложений; появляется возможность определения бора в анализируемых материалах.

Для градуировки спектрометра использовали растворы, которые готовили из циркония, титана, магния, других металлов чистотой не менее 99,95 % и многоэлементных аттестованных смесей — растворов МЭС-1 (СОП 15608–2014), МЭС-2 (СОП 15615–2014), МЭС-3 (СОП 15616–2014), МЭС-4 (СОП 15617–2014) производства ООО НПП «Скат» (г. Новосибирск). Растворы серы добавляли из фиксаля серной кислоты.

### Обсуждение результатов

При анализе стандартных образцов каждого типа уравнение 2 было преобразовано следующим образом.

Для цирконовых концентратов:

$$1 + \frac{C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{ZrO}_2}} + \frac{C_{\text{HfO}_2}}{C_{\text{ZrO}_2}} + \dots + \frac{C_{\text{TiO}_2}}{C_{\text{ZrO}_2}} = \frac{100\%}{C_{\text{ZrO}_2}}, \quad (4)$$

для ильменитовых концентратов:

$$1 + \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{TiO}_2}} + \frac{C_{\text{CaO}}}{C_{\text{TiO}_2}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{TiO}_2}} = \frac{100\%}{C_{\text{TiO}_2}}, \quad (5)$$

для огнеупоров и геологических материалов с большим содержанием Mg:

$$1 + \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{MgO}}} + \frac{C_{\text{CaO}}}{C_{\text{MgO}}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{MgO}}} = \frac{100\%}{C_{\text{MgO}}}. \quad (6)$$

В этих уравнениях все элементы записаны в виде оксидов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ..., TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>. В случае ильменитовых концентратов железо было включено в формулу 5 в виде оксида железа (II, III) — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Для определения компонентов использовали аналитические линии, указанные в табл. 1.

Результаты анализа стандартных образцов представлены в табл. 2–4. Можно отметить хорошее совпадение полученных результатов с аттестованными характеристиками этих образцов. В то же время есть основания полагать, что аттестованное значение массовой доли ZrO<sub>2</sub> в ГСО 4087–87 на самом деле представляет собой сумму массовых долей ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>, которая была определена в соответствии с ГОСТ 13997.4–84 [10].

Результаты анализа показывают, что в ГСО 8850–2006 присутствуют в значимых количествах CeO<sub>2</sub>, MgO, MnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> и другие компоненты, в ГСО 4117–87 — MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>.

**Таблица 1.** Аналитические линии элементов при анализе стандартных образцов методом АЭС-ИСП**Table 1.** Analytical lines for analysis of reference materials by ICP-AES

Объект анализа	Линия внутреннего стандарта, обзор плазмы	Линии элементов, нм
Цирконовые концентраты	Zr II 256,887 нм, аксиальный Zr II 256,887 нм, радиальный	Al I 394,401, Ce II 413,765, Cr II 205,560, Fe II 240,488, La II 333,749, Mg II 279,553, Mn II 257,610, Nb II 309,418, P I 178,284, Th II 401,913, Y II 371,030 Hf II 277,336, Si I 251,920, Ti II 334,941.
Ильменитовые концентраты	Ti II 284,191 нм, аксиальный Ti II 284,191 нм, радиальный	Ca II 317,933, Ce II 413,765, Cu I 217,894, K I 769,896, La II 333,749, Mn II 257,610, Mo II 202,030, Na I 589,592, Nb II 309,418, P I 178,284, S I 180,731, Th II 401,913, V II 292,464, Y II 371,030, Zr II 343,823 Al I 237,312, Cr II 284,325, Fe II 275,574, Mg I 285,213, Si I 288,158
Огнеупоры с высоким содержанием Mg и Cr	Mg II 202,582 нм, аксиальный Mg II 279,079 нм, радиальный	P I 178,284, S I 180,731 Al I 394,401, Ca II 317,933, Cr II 267,716, Fe II 275,574, Mn II 257,610, Si I 288,158, Ti II 337,280

**Таблица 2.** Результаты анализа ГСО 4087–87 ( $P = 0,95$ )**Table 2.** Results of analysis of CRM 4087–87 ( $P = 0,95$ )

Компонент	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$ , % масс.	Найдено, $C \pm \Delta$ , % масс.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16 ± 0,02	1,14 ± 0,03
CeO <sub>2</sub>	—	0,020 ± 0,003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,081 ± 0,004	0,079 ± 0,003
HfO <sub>2</sub>	—	1,09 ± 0,03
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,0055 ± 0,0010
MnO	—	0,0015 ± 0,0005
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,110 ± 0,003	0,108 ± 0,008
SiO <sub>2</sub>	32,3 ± 0,1	32,15 ± 0,20
ThO <sub>2</sub>	—	0,014 ± 0,003
TiO <sub>2</sub>	0,163 ± 0,007	0,158 ± 0,010
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,103 ± 0,008
ZrO <sub>2</sub>	65,9 ± 0,2	65,10 ± 0,30

Проблемой одномерного пространства существующих методов анализа является неверная оценка неопределенности или погрешности аттестованного значения. В качестве примера приведем СОП 0276–2015 — СО состава сплава палладий – вольфрам производства АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» (табл. 5). Метрологические характеристики были установлены расчетно-экспериментальным методом.

Аттестация СОП 0276–2015 выполнена в полном соответствии с существующими инструкциями и правилами, которые, однако используют одномерное пространство, что приводит к ошибочной с точки зрения простейших расчетов и здравого смысла оценке погрешности аттестованного значения СО — ±0,08 %. С учетом минимально возможной массовой доли W 2,99 % максимально возможная массовая доля Pd составляет 97,01 %, и границы абсолютной погрешности

аттестованного значения должны составлять ±0,03 %. Данный пример компрометирует существующую систему оценки погрешности аттестованного значения.

При анализе металлов, сплавов, геологических и технических материалов и тем более при аттестации стандартных образцов для оценки погрешности или расширенной неопределенности необходимо перейти из одномерного пространства в  $n$ -мерное, где ошибок станет существенно меньше. Этот переход нуждается в создании соответствующей теории, однако, можно выделить некоторые особенности новой системы оценки погрешности результатов анализа.

1. В  $n$ -мерном пространстве важнейшим элементом прослеживаемости становится сумма содержаний аттестованных и неаттестованных компонентов, которая не может превышать 100 %. Именно это не позволит сумме аттестованных массовых долей определяемых компонентов и их положительных расширенных неопределенностей прийти к заведомо ошибочным результатам.

2. Должна быть получена информация обо всех компонентах образца, даже если не все они будут аттестованы.

3. В одномерном пространстве соблюдается правило: чем больше массовая доля определяемого компонента, тем больше абсолютная ошибка определения. В  $n$ -мерном пространстве, начиная с определенных значений массовой доли, возникает обратная ситуация: чем больше массовая доля, тем меньше абсолютная ошибка определения. Подтверждением этого факта являются требования Лондонской биржи драгоценных металлов (LBMA), предъявляемые к методам определения золота [11], в соответствии с которыми для массовой доли золота 99,500 – 99,900 % допустимая погрешность определения составляет ±0,015 %, а для 99,900 – 99,980 % — ±0,005 %.

**Таблица 3.** Результаты анализа ГСО 8850–2006 ( $P = 0,95$ )**Table 3.** Results of analysis of CRM 8850–2006 ( $P = 0.95$ )

Компонент	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$ , % масс.	Найдено, $C \pm \Delta$ , % масс.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,99 ± 0,05	2,04 ± 0,07
CaO	—	0,125 ± 0,012
CeO <sub>2</sub>	—	0,132 ± 0,008
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59 ± 0,08	2,59 ± 0,07
Fe	24,4 ± 0,1	24,40 ± 0,25
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,065 ± 0,005
MgO	—	0,80 ± 0,04
MnO	—	1,25 ± 0,07
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,082 ± 0,008
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,02
SO <sub>3</sub>	—	0,48 ± 0,04
SiO <sub>2</sub>	1,24 ± 0,05	1,04 ± 0,11
ThO <sub>2</sub>	—	0,025 ± 0,003
TiO <sub>2</sub>	56,5 ± 0,1	56,40 ± 0,30
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,215 ± 0,010
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,043 ± 0,004
ZrO <sub>2</sub>	—	0,67 ± 0,03

Фактор суммы всех компонентов уже сегодня должен быть использован при аттестации стандартных образцов.

## Заключение

Метод АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций позволяет существенно повысить точность аттестованных значений стандартных образцов металлов и сплавов, технических и геологических материалов. Для растворения образцов сложного состава — ильменитовых и цирконовых концентратов, огнеупоров с высоким содержанием хрома — разработан способ сплавления с гидроксидом лития в серебряных тиглях. Получено хорошее совпадение результатов анализа с аттестованными значениями. В стандартном образце цирконового концентрата аттестованное значение ZrO<sub>2</sub> представляет на самом деле сумму ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>. Производителям СО необходимо переходить из одномерного пространства прослеживаемости в  $n$ -мерное пространство. Одним из важнейших факторов такой прослеживаемости должна быть сумма аттестованных и неаттестованных массовых долей компонентов, которая не должна превышать 100 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитический контроль благородных металлов / Под ред. Ю. А. Карпова, В. Б. Варановской, Л. П. Житенко. — М.: Техноспфера, 2019. — 400 с.

**Таблица 4.** Результаты анализа ГСО 4117–87**Table 4.** Results of analysis of CRM 4117–87, % wt.

Компонент	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$ , % масс.	Найдено, $C \pm \Delta$ , % масс.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,28 ± 0,04	4,25 ± 0,06
CaO	1,15 ± 0,02	1,14 ± 0,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,6 ± 0,1	22,59 ± 0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,47 ± 0,04	8,44 ± 0,05
MgO	54,8 ± 0,2	54,50 ± 0,30
MnO	—	0,132 ± 0,004
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,057 ± 0,012
SO <sub>3</sub>	—	0,24 ± 0,04
SiO <sub>2</sub>	8,64 ± 0,05	8,51 ± 0,09
TiO <sub>2</sub>	—	0,076 ± 0,009

**Таблица 5.** Метрологические характеристики СОП 0276–2015**Table 5.** Metrological data of SOP 0276–2015

Элемент	Аттестованное значение СО, % масс.	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$ , ±Δ, % масс.
Палладий	96,98	0,08
Вольфрам	3,00	0,01

2. СТ РК 2688–2015. Золото лигатурное. Технические условия. — Астана: РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации», 2015. — 78 с.
3. Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 25–29. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29
4. Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Г. Н. Авошина. — Новосибирск: Гео, 2016. — 622 с.
5. Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л., Романов С. Н., Качин С. В. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 20–24. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24
6. Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. N 11. P. 2410–2474. DOI: 10.1039/d0ja90067b
7. Бухбиндер Г. Л. Определение макроколичеств элементов на спектрометрах серий iCAP 6000 и iCAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 16–20.
8. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
9. Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / J. Anal. At. Spectrom. 2021. Vol. 36. N 11. P. 2241–2305. DOI: 10.1039/d1ja90049h
10. ГОСТ 13997.4–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения двуокиси циркония. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 11 с.

11. Good Delivery List. Rules. Conditions for Listing for Good Delivery Refiners / The London Bullion Market Association. December 2019. — 43 p.

## REFERENCES

1. Analytical control of noble metals / Yu. A. Karpov, V. B. Baranovskaya, L. P. Zhitenko (eds.). — Moscow: Tekhnosfera, 2019. — 400 p. [in Russian].
2. ST RK 2688–2015. Gold alloys. Technical requirements. — Astana: RSE “Kazakhstan Institute of Standardization and Certification”, 2015. — 78 p. [in Russian].
3. **Karimova T. A., Buchbinder G. L.** Analysis of geological materials by ICP-AES with calibration in concentration ratio / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N. 6. P. 24 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29
4. Chemical analysis in Geology and Geochemistry / G. N. Anoshin (ed.). — Novosibirsk: Geo, 2016. — 622 p. [in Russian].
5. **Karimova T. A., Buchbinder G. L., Romanov S. N., Kachin S. V.** Iron Ores Analysis by ICP-AES / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 6. P. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24
6. **Carter S., Clough R., Fisher A., et al.** Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. N 11. P 2410 – 2474. DOI: 10.1039/d0ja90067b
7. **Buchbinder G. L.** Determination of the macroelements at iCAP 6000 series and iCAP 7000 series spectrometers using concentration ratio calibration / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 12. P. 16 – 20 [in Russian].
8. **Thompson M., Walsh J. N.** A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. — Glasgow – London: Blackie, 1983. — 268 p.
9. **Carter S., Clough R., Fisher A., et al.** Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / *J. Anal. At. Spectrom.* 2021. Vol. 36. N 11. P 2241 – 2305. DOI: 10.1039/d1ja90049h
10. GOST 13997.4–84. Zirconium containing refractory materials and products. Methods for determination of zirconium dioxide. — Moscow: Izd. standartov, 2004. — 11 p. [in Russian].
11. Good Delivery List. Rules. Conditions for Listing for Good Delivery Refiners / The London Bullion Market Association. December 2019. — 43 p.