

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья
УДК 006.9:(543+53.089.6)
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>



Новый стандартный образец вольфрамового концентрата для разработки многоэлементных методик анализа

И. Е. Васильева¹  , Е. В. Шабанова¹ , Г. Л. Бухбиндер²  

¹ФГБУН «Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск, Россия
 vasira@igc.irk.ru

²ООО «Группа Ай-Эм-Си», г. Москва, Россия,
 icp@imc-group.ru

Аннотация: Разработан новый многоэлементный сертифицированный стандартный образец состава вольфрамового концентрата ГСО 11541–2020 – вольфрамитолюбнеритового (твердосплавного) – КВГ(Т). Метрологические характеристики установлены с использованием результатов, полученных при межлабораторной аттестации. Аналитические исследования выполнены в испытательных лабораториях 13 научных и производственных организаций России, Беларуси, Казахстана и Узбекистана по методикам как одноэлементного химического анализа (гравиметрия, спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия и др.), так и с привлечением современных многоэлементных методов (атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом и индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентная спектрометрия). Установлены метрологические характеристики массовых долей 10 аттестованных и 11 рекомендованных элементов; информационные значения указаны для 39 элементов, гигроскопической и кристаллизационной воды. Стандартный образец предназначен для аттестации и валидации одно- и многоэлементных методик измерений, проведения аналитического контроля химического состава руд и продуктов их переработки в горнодобывающей, металлургической, химической промышленности и научных исследованиях. ГСО 11541–2020 имеет более высокий информационный потенциал по сравнению с импортными стандартными образцами.

Ключевые слова: сертифицированный стандартный образец вольфрамового концентрата, атомно-эмиссионная спектрометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, многоэлементные методики химического анализа

Ссылка при цитировании: Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бухбиндер Г. Л. Новый стандартный образец вольфрамового концентрата для разработки многоэлементных методик анализа // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 33–64. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>

Статья поступила в редакцию 29.02.2024; одобрена после рецензирования 20.04.2024; принята к публикации 25.06.2024.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

New Certified Reference Material of Tungsten Concentrate for Developing Multielement Analysis Techniques

Irina E. Vasil'eva¹  , Elena V. Shabanova¹ , Georgy L. Buchbinder²  

¹A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia
 vasira@igc.irk.ru

²IMC Group Ltd, Moscow, Russia
 icp@imc-group.ru

Abstract: A new multielement certified reference material of tungsten concentrate (GSO 11541–2020) – wolframite-hubnerite concentrate (hard-alloyed), KVG(T) was developed. Its metrological characteristics were established via results of interlaboratory experiment. The analytical results were obtained at the testing laboratories of 13 scientific and manufacturing organizations of Russia, Belarus, Kazakhstan, and Uzbekistan using single-element chemical analysis methods (gravimetric, spectrophotometry, atomic absorption spectrometry, etc.), as well as modern multielement methods (atomic emission spectrometry with arc discharge or inductively coupled plasma, inductively coupled plasma mass spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry). The mass fraction values for ten elements certified; for eleven elements recommended; and for 39 elements, as well as hygroscopic and crystallization water, are given as information data. This CRM is intended for certification and validation of single and multielement methods, as well as quality assurance in analysis of the ores and products of their processing in mining, metallurgical, and chemical industries and in scientific research. The information potential of GSO 11541–2020 is higher than that of imported reference materials.

Keywords: tungsten concentrate CRM, atomic emission spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, multielement techniques of chemical analysis

For citation: Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Buchbinder G. L. New certified reference material of tungsten concentrate for developing multielement analysis techniques. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):33–64. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>

The article was submitted 29.02.2024; approved after reviewing 20.04.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

В условиях роста мирового спроса на вольфрам актуальность разработки стандартного образца (СО) вольфрамового концентрата обусловлена разнообразием используемых сырьевых ресурсов и технологий обогащения руд для извлечения полезных компонентов [1–4]. Обеспечение единства измерений требуется на всех стадиях аналитического контроля продукции горнодобывающих, металлургических и химических производств, занимающихся добычей и переработкой вольфрамовых руд и концентратов, изготовлением ферро-, никель-, кобальт- и других

вольфрамовых сплавов [5–8], а также получением высокочистых соединений вольфрама, применяемых в электронике, медицине и нанотехнологиях [9–12]. Однако в настоящее время список сертифицированных стандартных образцов состава (ССО) вольфрамовых руд и концентратов, аттестованных на широкий круг элементов, ограничен (табл. 1). Кроме того, нормой законодательной метрологии в РФ является применение для градуировки методик и аналитического контроля межгосударственных и национальных (государственных) стандартных образцов, соответственно МСО и ГСО.

Таблица 1. Аттестованные, рекомендованные и информационные характеристики (мас. %) элементных составов некоторых СО вольфрамовых концентратов

Table 1. Certified, recommended and informational mass fractions (wt. %) of the elemental compositions of some tungsten concentrate CRMs

Компонент / элемент	ГСО 1710–79 (МСО 1275:2006) ¹	0'zDSN03.1217: 2010 BK-2 ²	NIST SRM 277 ³	NIST SRM 2430 ⁴
	Казахстан	Узбекистан	США	
WO ₃	71,6 ± 0,2	44,440 ± 0,625	67,50 ± 0,13	70,30 ± 0,16
W	56,6 ± 0,16	35,24 ± 0,050	53,52 ± 0,10	55,74 ± 0,13
Al	*			0,4
As		2,735 ± 0,241	0,0120 ± 0,0076	0,0022 ± 0,0007
Bi	0,146 ± 0,008		0,05	0,080 ± 0,009
Ca			0,38 ± 0,22	13,88 ± 0,27
Cu			0,014	0,0086 ± 0,0014
F	0,10			1,3
Fe			7,47 ± 0,92	1,13 ± 0,13
K				0,179 ± 0,023
Mg				0,5
Mn		0,209 ± 0,018	10,2 ± 1,7	0,1178 ± 0,0049
Mo		0,0259 ± 0,0018	0,0598 ± 0,0430	0,22 ± 0,03
Na				0,018 ± 0,005
Nb			1,018 ± 0,078	< 0,02
O			22,0 ± 1,3	
P		0,0432 ± 0,0028	0,034 ± 0,018	0,02
Pb		0,101 ± 0,0052	0,0676 ± 0,0086	
S		14,54 ± 0,019	0,2668 ± 0,0092	0,25 ± 0,04
Sb			< 0,01	< 0,005
Si			0,842 ± 0,032	1,74 ± 0,22
Sn			0,53 ± 0,14	
Ta			0,14	< 0,06
Ti			2,20 ± 0,38	

¹ ГСО 1710–79 (МСО 1275:2006) Стандартный образец состава концентрата вольфрамового: Россия [13].

² 0'zDSN03.1217: 2010 Стандартный образец состава вольфрамового концентрата (BK-2): Узбекистан [14].

³ SRM No 277. Tungsten concentrate: USA.

⁴ SRM No 2430. Scheelite ore: USA.

Окончание табл. 1
End of Table 1

Компонент / элемент	ГСО 1710-79 (МСО 1275:2006) ¹	O'zDSN03.1217: 2010 BK-2 ²	NIST SRM 277 ³	NIST SRM 2430 ⁴
	Казахстан	Узбекистан	США	
Zn		0,0210 ± 0,0018		
Zr			< 0,8	
Дата выпуска (пересмотра)	1979 (2006)	2010	1978 (2013)	1987 (2016)
Годен до	09.2019	2020	01.2048	07.2045

Примечание. * – пустые клетки указывают, что массовая доля элемента не установлена. Аттестованные массовые доли элементов выделены жирным шрифтом.

Note. * – empty cells indicate that the mass fraction of the element is not determined. The certified mass fractions of elements are in bold.

Согласно ГОСТ 213–83¹, в вольфрамовых концентратах требуется определять вольфрам и 10–13 примесных элементов (табл. 2).

Логично предположить, что перечень контролируемых элементов будет пополняться. Наличие в концентрате серебра, бериллия, рения, редкоземельных элементов или фтора значительно ухудшает свойства сплавов,

следовательно, требует внесения изменений в технологии их получения. Поэтому на предприятиях предполагается не только сертификационный, но и входной контроль состава вольфрамовых концентратов, для проведения которого рекомендованы методики химического анализа, разработанные более 40 лет назад:

- ГОСТ 11884.1–78. Концентрат вольфрамовый. Методы определения вольфрама;
- ГОСТ 11884.2–78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения закиси марганца;

¹ ГОСТ 213–83 Концентрат вольфрамовый. Технические условия.

Таблица 2. Требования к химическому составу вольфрамового концентрата марки КВГ(Т)
Table 2. Requirements for the chemical composition of tungsten concentrate, KVG(T) grade

№ п/п	Компонент / элемент*	Массовая доля компонента, мас. %	
1	WO ₃	60	не менее
2	MnO	18	не более
3	влага	2	
4	SiO ₂	5	
5	CaO	2,5	
6	P	0,1	
7	S	1,0	
8	As	0,10	
9	Sn	0,6	
10	Cu	0,10	
11	Mo	0,06	

Примечание. * Содержания Pb, Sb, Be, Bi, Ag, Al, F, Fe, PЗЭ и других элементов не нормируются.

Note. * Contents of Pb, Sb, Be, Bi, Ag, Al, F, Fe, REE and other elements are not standardized.

– ГОСТ 11884.3–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения двуокси кремния;
– ГОСТ 11884.4–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения фосфора;
– ГОСТ 11884.5–78. Концентрат вольфрамовый.
Методы определения серы;
– ГОСТ 11884.6–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения мышьяка;
– ГОСТ 11884.7–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения олова;
– ГОСТ 11884.8–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения меди;
– ГОСТ 11884.9–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения молибдена;
– ГОСТ 11884.10–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения кальция;
– ГОСТ 11884.11–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения свинца;
– ГОСТ 11884.12–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения сурьмы;
– ГОСТ 11884.13–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения висмута;
– ГОСТ 11884.14–78. Концентрат вольфрамовый.
Атомно-абсорбционный метод определения меди и свинца;
– ГОСТ 11884.16–82. Концентрат вольфрамовый.
Спектральный метод определения закиси марганца;
– ГОСТ 11884.17–82. Концентрат вольфрамовый.
Спектральный метод определения окиси кальция.

В настоящее время перечисленные методики, которые являются действующими ГОСТами, устарели и характеризуются рядом существенных недостатков, таких как:

1. низкая информативность – используются одноэлементные методы анализа (гравиметрический, титриметрический, фотоколориметрический, полярографический, атомно-абсорбционный);

2. низкая производительность и большие трудозатраты – время анализа может достигать 3–4 дней (многочисленные, сложные, повторяющиеся процедуры пробоподготовки – большое количество операций растворения, осаждения, повторного растворения, отделения от мешающих элементов, объединения осадков и фильтратов, соосаждения, упаривания, фильтрования, прокаливания до постоянной массы);

3. большие затраты на химреактивы – широкая номенклатура используемых реактивов, их большой расход, в том числе высокотоксичных (азотнокислая ртуть (I), хлористая ртуть (I), бром), утилизация которых нетривиальна, и осложняет обеспечение безопасности работ;

4. реализация этих методик требует большой численности квалифицированного и опытного персонала для обеспечения аналитического контроля производственных технологий, однако даже в этом случае неизбежна длительная задержка в получении результатов, и кроме того, сохраняется субъективная оценка окончания химической реакции;

5. показатели точности и нижние границы определяемых содержаний некоторых элементов недостаточны (при реальных содержаниях мышьяка и сурьмы в концентрате $\leq 0,001$ мас. % пределы определения рекомендуемыми методиками составляют 0,005 мас. %);

6. возникает немало вопросов к используемым приемам приготовления стандартных растворов для градуирования методик измерения и подготовки проб к анализу. Некоторые методические рекомендации вызывают сомнения, поскольку находятся в противоречии с научными основами используемых аналитических методов;

7. в списке ГОСТов отсутствуют методики определения в вольфрамовом концентрате Fe, Ti, Al, Nb, Sc, V, Cr, B, Be, Zn, Ag, Cd и др., влияющих на качество целевого продукта металлургического или химического назначения.

Вероятно, по этим причинам в существующих межгосударственных и российских стандартных образцах состава вольфрамовых концентратов и руд (МСО и ГСО соответственно) аттестованы содержания от двух до 11 элементов-примесей (табл. 1 и 3). Однако по современным технологическим регламентам их число должно быть значительно больше. Например, в стандартном образце USZ 26.99² (Монголия) указаны содержания 23 элементов, в образцах вольфрамовой руды и вмещающей породы GBW07240³ и GBW07241⁴ (Китай) – по 50 элементов, а в переаттестованном сертифицированном стандартном образце W-Мо руды MP-2a-83 (Канада)⁵ – 61 элемент. Многие элементы, массовые доли которых установлены в перечисленных СО, не образуют собственных месторождений, извлекаются из руд попутно и необходимы для реализации современных технологических процессов в металлургии, химической промышленности, материаловедении.

Замена одноэлементных и морально устаревших методов (методик) анализа и способов подготовки вольфрамовых концентратов на современные многоэлементные методы (методики) позволит увеличить

² USZ 26.99 Tungsten-molybdenum ore: Mongolia.

³ GBW07240 Tungsten ore: China.

⁴ GBW07241 Tungsten ore – Constituencies: China.

⁵ MP-2a-83 Tungsten-molybdenum ore: Canada.

Таблица 3. Аттестованные содержания элементов (мас. %) в межгосударственных стандартных образцах вольфрамовых руд

Table 3. Certified mass fractions of elements (wt. %) in interstate tungsten ores CRMs

Компонент / элемент*	Стандартный образец				
	ГСО 1711–79 (МСО 1276:2006) ¹	ГСО 1712–79 (МСО 1277:2006) ²	ГСО 1713–79 (МСО 1278:2006) ³	ГСО 1714–79 (МСО 1279:2006) ⁴	ГСО 1715–79 (МСО 1280:2006) ⁵
WO ₃	0,036±0,002	6,00±0,10	0,17±0,01	1,04±0,02	0,60±0,01
W	0,029±0,002	4,76±0,079	0,135±0,008	0,825±0,016	0,476±0,008
Bi	0,0044±0,0005	1,30±0,03	0,015±0,001	0,089±0,003	0,054±0,003
F	0,48	1,02	0,63	0,73	0,62
Mo	0,0026±0,0004	0,26±0,02	0,011±0,001	0,041±0,002	0,026±0,002
Sn	0,0071±0,0001	0,89±0,03	0,028±0,002	0,113±0,005	0,068±0,004
Be	0,0022±0,0003	0,021±0,001	0,0058±0,0007		0,013±0,002
Cu		0,077±0,004			0,020±0,002
Pb		0,77±0,02	нет данных	нет данных	0,049±0,03
Zn	нет данных	0,28±0,02			0,038±0,001
Ge		0,00039±0,00007	0,00029±0,00006		0,00031±0,00005
Ag		0,01503±0,00066	0,00055±0,00004	0,0010±0,0001	нет данных

Примечание. * По содержаниям Sb, S, As, Al, Fe, Mn, Ti, PЗЭ и других элементов данных нет.

Note. * No data of the mass fractions of Sb, S, As, Al, Fe, Mn, Ti, REE and other elements are available.

¹ ГСО 1711–79 (МСО 1276:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

² ГСО 1712–79 (МСО 1277:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

³ ГСО 1713–79 (МСО 1278:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

⁴ ГСО 1714–79 (МСО 1279:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

⁵ ГСО 1715–79 (МСО 1280:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

производительность труда в лабораториях, снизить трудозатраты и расход реактивов, уменьшить воздействие вредных веществ на персонал, повысить информативность анализа. Однако такую замену трудоёмких одноэлементных методик анализа вольфрамовых концентратов и руд, рекомендуемых в ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82, сдерживает отсутствие аттестованных многоэлементных методик, которые способны обеспечить одновременное определение элементов-основы и элементов-примесей в широких диапазонах их содержаний. Указанные недостатки можно преодолеть, используя при аттестации СО современные высокопроизводительные методы многоэлементного анализа, такие как атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП), рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС). В свою очередь, затруднения с разработкой и аттестацией методик

анализа обусловлены отсутствием надёжных многоэлементных национальных стандартных образцов вольфрамовых концентратов, химический состав которых невозможно полноценно охарактеризовать с использованием списка методик, представленных в ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82. В работах [15–17] было показано, что при разработке СО для контроля правильности результатов определения массовых долей элементов, полученных методами химического анализа в межлабораторном эксперименте, необходимо использовать модальный (минальный) анализ. Модальный состав – это количественный минеральный состав горной породы, выраженный в весовых процентах, т. е. химический состав породы можно вычислить, исходя из данных количественного минералогического анализа. Таким образом, применение минального анализа на этапе профессиональной экспертной оценки качества результатов

определения массовой доли индивидуального макроэлемента позволяет выявить систематические погрешности и их причины, присущие аналитическому методу или методике. Несмотря на достоинства использования модального анализа, неоднократно отмеченные исследователями при создании первых стандартных образцов горных пород для геоанализа, в дальнейшем метрологи разрабатывали и рекомендовали только статистические способы оценки качества результатов химического анализа при формировании выборок данных для установления аттестованного значения массовой доли элемента ГОСТ 8.532-2002⁶ и ГОСТ ISO Guide 35-2015⁷. Однако если рассматривать любой стандартный образец как материальную модель вещества определенного типа [18, 19], необходимо, чтобы такая модель обладала свойствами полноты и устойчивости, т. е. отражала максимально полно особенности этого вещества (валовый минеральный, элементный, изотопный и гранулометрический составы, а также составы и размерности отдельных фаз), из которых вытекает свойство устойчивости или неизменяемости этого вещества в конкретном периоде времени. При использовании современных методов аналитической химии можно охарактеризовать содержания более 50 элементов в веществе будущего СО и использовать модальный (минальный) анализ для оценки достоверности результатов химического анализа.

Цель работы заключалась в разработке и аттестации многоэлементного стандартного образца состава вольфрамового концентрата, который можно было бы использовать для поверки и градуировки средств измерений, разработки, аттестации и верификации, в первую очередь, многоэлементных методик аналитического контроля состава веществ с высоким содержанием вольфрама для совершенствования технологий производства и сертификации готовой продукции.

Материалы и методы

Объектом исследования явился товарный продукт ЗАО «Закаменск» (Республика Бурятия, РФ) – вольфрамовый концентрат, полученный при обогащении песков Инкурской вольфрамовой россыпи. Вещество представляет собой порошок темно-серого до черного цвета с металлическим блеском.

⁶ ГОСТ 8.532-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.

⁷ ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

Минеральный состав порошка вольфрамового концентрата был изучен оптико-минералогическим и микраграфическим методами. Рентгенографический количественный фазовый анализ (ПКФА) минерального состава порошка проведён в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, США). Расчеты выполнены методом Ритвильда, программное обеспечение TOPAS4 [20]. Качественный рентгенофазовый анализ выполнен в ИМЕТ УрО РАН на рентгеновском дифрактометре марки XRD7000 (Shimadzu, Япония). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных PDF2 / ICDD-2012.

Гранулометрический состав порошка определен на лазерных дифракционных анализаторах частиц с использованием двух вариантов диспергирования. Десять навесок массой 10 мг были измерены при диспергировании в воде с добавкой спирта на лазерном анализаторе Analysette22 Compact (Fritsch GmbH, Германия) [21]. В сухом варианте на лазерном анализаторе HELOS/BR (Sympatec GmbH, Германия) оценивали гранулометрический состав порошка из навесок 500 и 1000 мг как среднее для трех измерений.

Гомогенизацию вещества проводили на смесителе-гомогенизаторе типа «вращающийся стол» диаметром 1800 мм с механически встряхивающимися ситами-сегментами (размер ячеек 1×1 мм) [22]. Однородность распределения элементов оценивали по величинам относительной погрешности неоднородности (V_n), которые были рассчитаны по измеренным интенсивностям спектральных линий макро- и микроэлементов согласно ГОСТ 8.531-2002⁸.

Для установления метрологических характеристик массовых долей элементов использовали способ межлабораторной аттестации (МЛА). Порядок проведения межлабораторной аттестации и статистическая обработка аналитических данных выполнены в соответствии с ГОСТ 5.532-2002⁹ после предварительного рассмотрения полученных результатов согласно процедурам, рекомендованным в нормативной документации ГОСТ ISO Guide 35-2015, ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002¹⁰,

⁸ ГОСТ 8.531-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

⁹ ГОСТ 5.532-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.

¹⁰ ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002¹¹, ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ¹². Подтверждение достоверности массовых долей элементов, установленных по результатам МЛА как аттестованные, рекомендованные и информационные, проведено на основе применения балансовых моделей вещественного (минального) и элементного составов образца КВГ(Т).

Результаты и обсуждение

Минеральный состав

По данным оптико-минералогического и минералогического методов установлено, что основное вещество вольфрамового концентрата составляют минералы вольфрамитового ряда (вольфрамит, гюбнерит и ферберит, с преобладанием гюбнерита), а также шеелит и железистые минералы (магнетит и ильменит). (вольфрамит, гюбнерит и ферберит, с преобладанием гюбнерита), а также шеелит и железистые минералы (магнетит и ильменит). В небольшом количестве присутствуют рудные (пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, молибденит, флюорит и др.) и нерудные (кварц, полевые шпаты, слюдяные агрегаты, циркон и др.) минералы.

Метод РКФА идентифицирует все минералы группы вольфрамита как «гюбнерит», поэтому пропорция

¹¹ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

¹² ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов.

между массовыми долями вольфрамовых минералов весьма условна и может изменяться в широких пределах. Рудные и нерудные минералы не обнаружены методом РКФА, т. е. присутствуют в порошке СО в количествах существенно меньше предела обнаружения (<0,1 мас. %). Однако количество этих минералов необходимо учитывать при пересчете результатов химического анализа в миналы или конечные члены твердых растворов со сходным химическим составом. Качественным рентгенофазовым анализом дополнительно идентифицированы содержащиеся железо и титан минералы, такие как титано-магнетит и мангано-ильменит в количестве около 1-2 % мас. Рудные и нерудные минералы, массовые доли которых составляют первые проценты или близки к пределу обнаружения метода РКФА (0,1 % мас.), обычно распределены в материале СО неоднородно, что может привести к расширению интервалов погрешности (неопределенности) содержаний, входящих в них элементов, таких как: Sn, Mo, Cu, Ag, Pb, Zn, Bi, Cd, S, F и др.

Гранулометрический состав

В табл. 4 представлены средние значения массовых долей отдельных размерных фракций частиц, полученные при измерении гранулометрического состава в вариантах сухого и водного со спиртом диспергирования порошка СО.

При использовании разных анализаторов массовая доля частиц крупностью < 0,08 мм составила 99,99 и 99,71 %, что полностью соответствует требованию к порошкам СО, когда фракция частиц размером менее 0,08 мм должна составлять более 75 % [22].

Таблица 4. Гранулометрический состав СО КВГ(Т)

Table 4. Particle-size distribution of the KVG(T) CRM

Средний размер класса (фракции) частиц, мкм	Массовая доля фракции, % отн.	
	Analysette 22 COMPACT	HELOS/BR
<10	Нет данных	78,56 ± 0,054
>10–25	91,7 ± 2,2	12,33 ± 0,038
>25–40	6,4 ± 1,4	4,91 ± 0,028
>40–63	1,8 ± 0,8	3,14 ± 0,052
>63–80	0,093 ± 0,099	0,77 ± 0,052
>80–100	0,004 ± 0,007	0,027 ± 0,017
>100–125	0,003 ± 0,004	0,010 ± 0,010
>125–140	0,006 ± 0,006	0

Массовая доля частиц размером менее 0,08 мм в порошке КВГ(Т) составила более 98%. Количество более крупных частиц (классы 63 ÷ 140 мкм) варьирует значительно (рис. 1), что может привести к увеличению массы представительной пробы и разбросу аналитических данных при определении содержаний ряда микроэлементов, которые входят в состав присутствующих минеральных фаз в количестве 2–5% (биотит, молибденит, галенит, халькопирит, сфалерит, циркон, флюорит и др.).

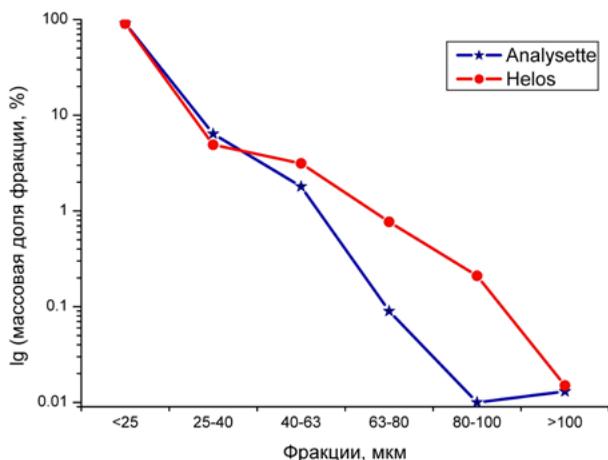


Рис. 1. Гранулометрический состав порошка КВГ(Т), измеренный на лазерных дифракционных анализаторах частиц Analysette 22 COMPACT и HELOS/BR

Fig. 1. Particle-size distribution of KVG(T) powder measured using laser diffraction particle size analyzers Analysette 22 COMPACT and HELOS/BR

Исследование гранулометрического состава порошка СО на лазерных анализаторах показало, что представительная проба соответствует массе не более 100 мг без дополнительного усреднения вещества СО. Однако за счет попадания более крупных частиц в аналитическую навеску увеличивается вероятность разброса аналитических данных при определении Al, Si, P, F, Mo, Pb, Cu, Bi, Zn, Zr, Sb, As, Cd и других микроэлементов.

Однородность и стабильность материала

Эксперимент по оценке гомогенности вещества заключался в расчете характеристик неоднородности распределения (V_H). Использовали измеренные интенсивности спектральных линий 17 элементов, до начала усреднения (нулевой цикл) и через несколько циклов перемешивания (усреднения). За один цикл принимали процесс, начинающийся подачей материала на механические сита, затем на смеситель и оканчивающийся снятием перемешанного вещества со стола. Отбор 5 проб весом по 4–5 г каждая проводили после 3, 5, 7, 10, 17, 19 и 21-го

циклов гомогенизации. Измерения интенсивности аналитических линий элементов выполняли по аттестованной методике прямого атомно-эмиссионного анализа порошков по способу вдувания-просыпки порошка в плазму дугового разряда ФР.1.31.2008.05150¹³. Для каждого элемента при расчете V_H использовали план однофакторного эксперимента ($p \times j$): 5 проб \times 10 измерений согласно ГОСТ 8.531-2002. Экспериментальные оценки V_H в зависимости от номера цикла приведены на рис. 2. Гомогенизацию признали удовлетворительной после 21 цикла усреднения, когда для большинства контролируемых элементов значения V_H снизились до постоянных величин и составили менее 10% отн.

Методика АЭС ФР.1.31.2008.05150 оперирует исходной навеской 0,150 г. Однако фактический коэффициент использования вещества для образования аналитического сигнала составляет около 70% или ~ 0,100 г. Поэтому при расчете погрешности от неоднородности (S_H) масса аналитической навески (M) совпадает с наименьшей представительной пробой $M_0 = M = 0,100$ г. Пример расчета относительной характеристики неоднородности (V_H) распределения кремния (эмиссионная линия Si 288,15 нм) в материале СО после 21 цикла гомогенизации показывает, что вещество СО удовлетворяет требованиям современных методов химического анализа, в том числе многоэлементных (табл. 5). Аналитическая навеска 0,100 г является удобной для перевода пробы в раствор, например, с помощью микроволнового автоклавного разложения проб в смесях минеральных кислот.

Экспериментальное измерение интенсивности спектральных линий всех элементов невозможно было выполнить из-за ограниченного разрешения спектрального оборудования. Для таких элементов вклады погрешностей от неоднородности были рассчитаны по элементам-индикаторам, с которыми они образуют устойчивые минеральные ассоциации ГОСТ 8.531-2002. Экспериментальная оценка характеристики однородности распределения кальция (входит в состав флюорита, анортита и биотита) была приписана фтору и магнию; серебра (входит в рудные сульфидные минералы) – кадмию, цинку, сере; железа – ванадию и скандию (изоморфным примесям вольфрамит). Распределение Au экспериментально не исследовали. Экспериментальные и приписанные значения относительных характеристик однородности (V_H) для макро- и микроэлементов были использованы при расчете значений погрешности

¹³ Методика ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки. Определение массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом.

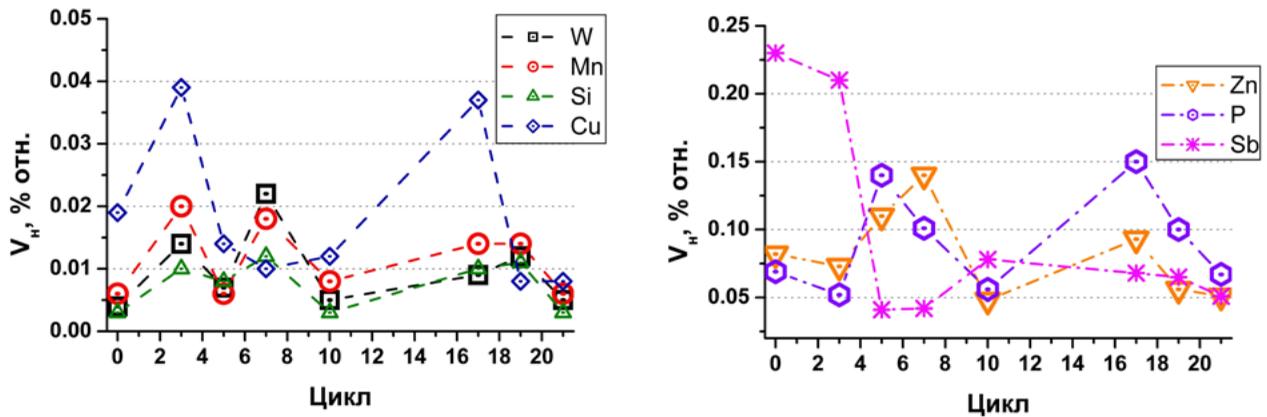


Рис. 2. Экспериментальные оценки характеристик однородности распределения (V_H) в материале вольфрамового концентрата W, Mn, Si, Cu, Zn, P и Sb в зависимости от номера цикла усреднения

Fig. 2. Experimentally estimated distribution homogeneity (V_H) of W, Mn, Si, Cu, Zn, P, and Sb in tungsten concentrate material depending on the number of the averaging cycle

Таблица 5. Оценка характеристики однородности распределения кремния в материале СО КВГ(Т)
Table 5. Homogeneity estimation of silicon distribution in KVG(T) material

Номер пробы (p)	Количество измерений (j)										Средний результат \bar{X}_n
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
21.1	304	310	301	312	304	307	304	300	301	300	304
21.2	295	306	306	300	301	299	303	308	303	297	302
21.3	300	308	307	305	305	296	300	297	307	295	302
21.4	298	303	301	305	301	305	301	305	297	303	302
21.5	300	292	304	296	307	298	303	299	301	299	300

Масса наименьшей представительной пробы, г	M	0,100
Масса анализируемой пробы, г	M_o	$M_o = M = 0,100$
Количество проб	p	5
Количество измерений	j	10
Среднее арифметическое всех результатов измерений	\bar{X}_n	302
Сумма квадратов SS_e	SS_e	772
Сумма квадратов SS_H	SS_H	97
Квадрат отклонений внутри проб	\overline{SS}_e	17
Квадрат отклонений между пробами	\overline{SS}_H	24
Характеристика однородности для относительных интенсивностей, вычисленная как $S_H' = \left[\frac{(\overline{SS}_H - \overline{SS}_e)}{5} \right]^{0.5}$ либо при $\overline{SS}_H < \overline{SS}_e$ как $S_H = (1/3) \cdot (SS_e)^{0.5}$ при условии, что масса аналитической и представительной навесок СО совпадают $M_o = M = 0,100$ г и $j = 10$;	S_H'	0,85
Относительная характеристика однородности	V_H	0,003
Установленное аттестованное значение, мас. %	A	2,03
Оценка характеристики однородности $S_H = A \cdot V_H$.	S_H	0,0061

от неоднородности (S_H) и включены в погрешности аттестованных и рекомендованных значений массовых долей элементов согласно ГОСТ 8.532-2002.

При выполнении эксперимента по оцениванию характеристик однородности распределения элементов в материале КВГ(Т) одновременно были получены эти же характеристики для материала межгосударственного стандартного образца состава вольфрамового концентрата МСО 1275:2006 (ГСО 1710–79) по схеме однофакторного эксперимента (матрица 2×26 для интенсивностей одних и тех же аналитических линий). Оценки V_H и S_H для МСО 1275:2006 оказались существенно больше по сравнению с аналогичными оценками для КВГ(Т) при близких или сопоставимых значениях интенсивностей 15 спектральных линий (рис. 3). Однородность распределения большинства элементов в КВГ(Т) оказалась лучше, чем в МСО 1275:2006, для которого срок годности материала определен до 40 лет. Это указывает на необходимость при длительном хранении дополнительно перемешивать вещество перед выполнением анализа.

Аттестованные и найденные результаты определения содержания W и Bi в МСО 1275:2006, полученные в условиях методики прямого атомно-эмиссионного анализа по способу полного испарения порошка в дуговом разряде СТП ИГХ-015–01 [23], сопоставимы и демонстрируют прослеживаемость при удовлетворительной погрешности измерений (табл. 6).

Опыт работы с порошковыми пробами вольфрамовых концентратов и руд свидетельствует о долговременной (более 20 лет) стабильности этих веществ, поэтому стабильность материала КВГ(Т) специально не исследовали, и погрешность от нестабильности вещества КВГ(Т) не включали в погрешность аттестованного значения при установлении массовых долей элементов. Так, стандартный образец вольфрамового концентрата SRM 277 (NIST, США), выпущенный в 1978 году, был пересмотрен через 25 лет в 2013 г. (табл. 1), его срок годности

установлен до 2045 года или 67 лет. По аналогии для КВГ(Т) срок годности назначен равным 20 лет или 1/2 срока годности МСО 1275:2006 и менее 1/3 SRM 277.

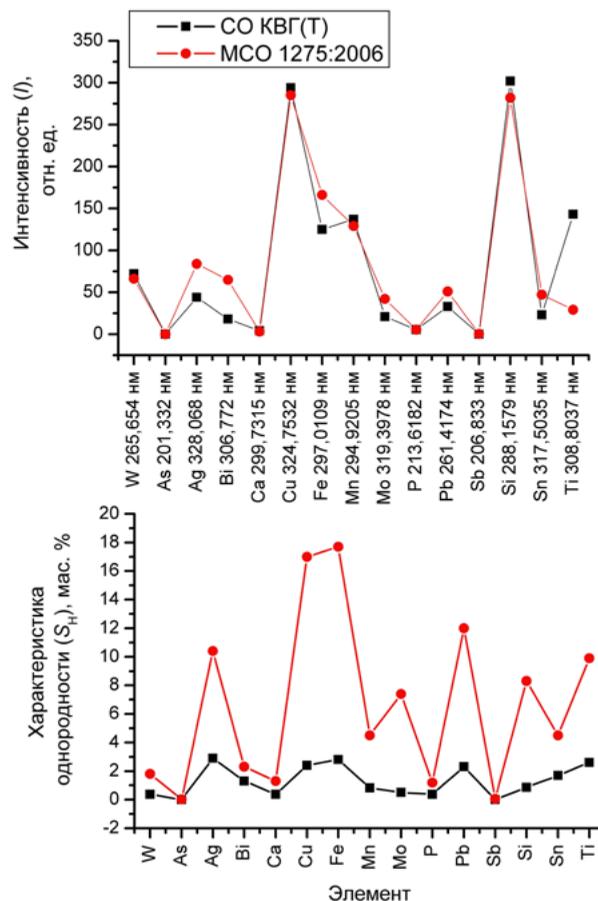


Рис. 3. Экспериментальные значения интенсивностей (I) и погрешностей от неоднородности (S_H) материала стандартных образцов вольфрамовых концентратов: КВГ(Т) и МСО 1275:2006 (ГСО 1710–79)

Fig. 3. Experimental values of intensities (I) and errors due to the material inhomogeneity (S_H) of tungsten concentrate CRMs: KVG(T) and MSO 1275:2006 (GSO 1710–79)

Таблица 6. Аттестованные и найденные содержания (мас. %) вольфрама и висмута в МСО 1275:2006 (ГСО 1710–79)

Table 6. Certified and determined tungsten and bismuth mass fractions (wt. %) in MSO 1275:2006 (GSO 1710–79)

Компонент / элемент	МСО 1275:2006 (ГСО 1710–79)		Расхождение	
	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{найл.}}$	фактическое	допустимое
WO ₃	71,6 ± 0,2	72,1 ± 2,3	0,5	0,8
Bi	0,146 ± 0,008	0,143 ± 0,015	0,003	0,004

Примечание. Найденное содержание W пересчитано на WO₃
 Note. The determined W mass fraction was converted to WO₃

Межлабораторная аттестация

На основании предварительной информации о содержании элементов в разрабатываемом СО состава вольфрамитоюбнеритового концентрата КВГ(Т) была составлена программа межлабораторной аттестации, которая включала перечень аттестуемых элементов, планируемый диапазон значений аттестуемых характеристик, рекомендации по выполнению измерений и представлению результатов. Однако по причине крайне сложного и нетривиального минерального состава в МЛА приняли участие только 13 лабораторий, в том числе аккредитованных на техническую компетентность в национальных системах аккредитации.

В эти лаборатории вместе с программой аттестации был разослан материал в количестве 0,10–0,20 кг. Аналитические данные (более 3000 элементо-определений) о содержании элементов в образце КВГ(Т) были получены в течение 2011–19 годов методами, имеющими разные физические основы и разнообразные варианты пробоподготовки вещества к измерениям (табл. 7). Вклад каждого метода представлен на рис. 4. Суммарный вклад многоэлементных методов (АЭС, МС-ИСП и РФС) превысил 70 %, при этом более 50 % пришлось на АЭС с разными источниками возбуждения атомов и способами пробоподготовки, что весьма характерно для современных металлургических предприятий. Однако большинство использованных

АЭС и РФС методик являются внутренними методиками предприятий, разработанными для других объектов и верифицированными при анализе стандартных образцов из табл. 3. Включение в поэлементные выборки данных, полученных при использовании этих многоэлементных нестандартизованных и не всегда валидированных методик, оказалось существенным препятствием при метрологической экспертизе. Хотя согласно ГОСТ ISO Guide 35–2015 при аттестации СО обработка только данных, полученных с использованием аттестованных методик, не обязательна. Опыт показывает, что нередко уникальный материал невозможно было бы

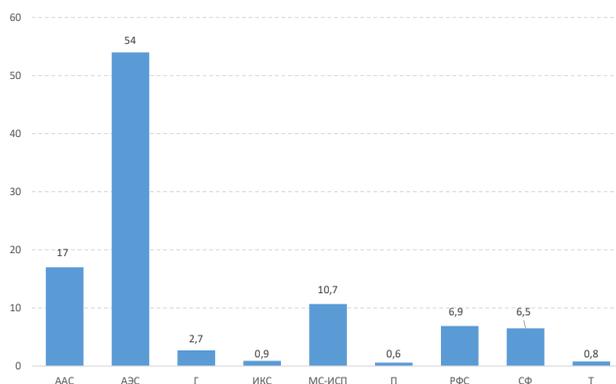


Рис. 4. Вклад аналитических методов в результаты МЛА, %
Fig. 4. Contribution of analytical methods to the interlaboratory certification results, %

Таблица 7. Методы и методики химического анализа, использованные при МЛА

Table 7. Chemical analysis methods and techniques used in the interlaboratory certification

Шифр	Метод	Методика
1	Гравиметрия (Г)	ГОСТ 11884.1–78 НСАМ 3-Х НСАМ 120-Х НСАМ-163-Х НСАМ 340-Х МВИ О'zО'U № 343:2007 МВИ О'zО'U № 0593:2013
1.1	Пробирно-гравиметрический (ПрГ)	ФР.1.31.2010.07231 ИАЦ 43–2004 МА 117–2
2	Титриметрия (Т)	ГОСТ 11884.10–78 НСАМ 138-х МВИ О'zО'U № 0178.07:2002 (ред. 2012)

Продолжение табл. 7
Continuation of Tabl. 7

Шифр	Метод	Методика
2.1	Фототитриметрия (Т)	ГОСТ 11884.5–78
6	Потенциометрия (П)	МП ПМ УрО РАН
11	Спектрофотометрия (СФ)	ГОСТ 11884.3–78 ГОСТ 11884.4–78 ГОСТ 11884.5–78 ГОСТ 11884.6–78 ГОСТ 11884.9–78 ГОСТ 11884.13–78 МВИ О'zО'У № 0178.01:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 0178.02:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 0178.03:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 0178.04:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 0178.05:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 299:2007 Методика ВСЕГИИ-1974 НСАМ 5-Х НСАМ 17-Х НСАМ 138-Х НСАМ 163-Х НСАМ 197-Х Инструкция № 02/2001 ИМЕТ УрО РАН
11.1	Фотоколориметрия (СФ)	ГОСТ 11884.1–78
14.3	Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом, КХА (АЭС-ДР)	ФР.1.31.2008.05150 ФР.1.31.2015.20474 СТП ИГХ-004–08 СТП ИГХ-015–01
14.7	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), химическая пробоподготовка – кислотное разложение, сплавление	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11 НСАМ 478-ХС НСАМ 499-АЭС/МС ФР.1.31.2010.07431 ТОМС СТО АЦ 3.001-2011 ИАЦ-73–2011 МП ИЛ ОАО «ЗИЦентр» № 213-ИСП-2015 ИМЕТ УрО РАН НДП 01.07.539-2006 ИМЕТ УрО РАН Инструкция № 03/2005 ИМЕТ УрО РАН Инструкция № 04/2005

Окончание табл. 7
End of Table 7

Шифр	Метод	Методика
16	Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)	НСАМ 130-С НСАМ 155-ХС НСАМ 164-ХС НСАМ 172-С НСАМ 237-С НСАМ 238-Х НСАМ 341-ХС ФР.1.31.2005.01474 МВИ О'zО'U № 0178.08:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'U № 0501:2010
16.1	Атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизатором «печь-пламя» (ААС)	ФР.1.31.2011.09402
17	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС)	ФР.1.31.2005.01681 МП ИЗК СО РАН МП ИГХ СО РАН (в усл НСАМ 455-РС)
17.1	Приближенно-количественная рентгенофлуоресцентная спектрометрия (ПК РФС)	ПК РФС ИГХ СО РАН
19.2	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), кислотное разложение	НСАМ 499-АЭС/МС СТБ 17.13.05-13-2010 / ISO 14869-1:2001 + СТБ ИСО 17294-2
23	Инфракрасная спектрометрия (ИКС)	ТОМС МП АЛ01/2011

аттестовать без привлечения результатов, полученных с использованием нестандартных аналитических подходов. В тоже время аттестация многоэлементных методик без наличия многоэлементных СО проблематична и весьма затратная задача.

Прослеживаемость результатов измерений массовых долей элементов, полученных в рамках МЛА, к единице СИ реализована посредством участия компетентных, в том числе аккредитованных на соответствие ГОСТ ИСО/МЭК испытательных лабораторий, применявших поверенные средства измерений, а также межгосударственные и национальные стандартные образцы состава вольфрамовых концентратов и руд (табл. 1 и 3).

Все лаборатории использовали методы элементного анализа, поэтому результаты представленные, в протоколах в виде оксидов элементов, были пересчитаны на индивидуальные химические элементы. Результаты аналитических методик, использующих навески от 10 до 50 мг, объединяли и усредняли до результата, характеризующего представительную массу пробы (~0,100 г). Этот прием был применен при объединении исходных данных прямых методик атомно-эмиссионной (14.3)

и атомно-абсорбционной (16.1) спектрометрии. Если результаты определения элементов в стандартных образцах, использованных в лабораториях для контроля правильности, указывали на присутствие относительной систематической погрешности более 1,5 % отн., выполняли корректировку исходных данных с целью исключения систематического расхождения. Данные для каждого элемента составляли в выборки по методам (методикам) анализа и лабораториям. Результаты сортировали в порядке возрастания от минимального C_{\min} до максимального C_{\max} согласно пп. 4.9–5.2 ГОСТ 8.532-2002. Для каждого элемента выборки отличались по числу лабораторий, по набору методов (методик), способам химической пробоподготовки и аналитическим навескам, использованным в лабораториях при получении результатов анализа.

Выборки полученных результатов по каждому элементу были проверены на межлабораторную совместимость для выявления выбросов (квазивыбросов) с помощью критериев Граббса и Кохрена, по ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Практически для всех элементов пометодные выборки данных

оказались небольшого объема (от одной до пяти методик). Проводили их объединение, если для пометодных выборок полученные значения F -статистик были менее табличных величин. Сравнение по критерию Стьюдента средних значений одного элемента, полученных разными аналитическими методами, нередко оказывалось некорректным из-за малых размеров пометодных выборок. Полученные в ходе МЛА данные для всех элементов были аналогично сгруппированы в выборки по лабораториям и методам (методикам) и оценены на межметодную совместимость.

Для каждого элемента оценивали статистические параметры (медиану M и среднее арифметическое C_{cp}) объединенной выборки. В случае симметричного распределения данных – рассчитывали аттестованные характеристики согласно ГОСТ 8.532-2002. В случае асимметричного распределения – применяли последовательное исключение результатов из общей выборки данных до получения симметричного распределения для усеченной выборки.

Погрешность аттестованного значения массовой доли элемента с учетом погрешности неоднородности оценивали по формуле

$$\Delta_{CO} = \sqrt{\Delta_A^2 + 4 \cdot S_H^2},$$

где Δ_A – характеристика погрешности МЛА; S_H – погрешность неоднородности. Значения Δ_{CO} округлены до количества знаков, как для аттестованного значения.

Условие аттестации элемента считалось достигнутым для Δ_{CO} при количестве данных в усеченной выборке $N \geq n \geq 8$ для результатов, полученных как минимум двумя аналитическими методами при значении $\Delta_{CO} \leq \Delta_d$, где Δ_d – абсолютная погрешность аттестованного значения (для элемента), равная значению допускаемой абсолютной погрешности воспроизводимости (d_{RL}), установленной в ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82 на методики определения отдельных элементов или компонентов в вольфрамовом концентрате. Если ГОСТ на определение элемента отсутствует, рассчитывали $\Delta_{CO} \leq \Delta_d = 1/3\sigma_{d,r}$, где $\sigma_{d,r}$ – интервальная оценка допустимого среднеквадратического отклонения результатов количественного химического анализа по ОСТ 41-08-212-04.

Содержания элементов, по которым выборки данных составили $N \geq n = 7 \div 5$, даны как рекомендованные (Р) и информационные (И) значения (рассчитанные $\Delta_{CO} \geq \Delta_d$). Для них указаны только медианы.

Результаты расчета метрологических характеристик проведены для всех элементов, по которым лаборатории-участники МЛА, представили данные (табл. 8). Для каждого элемента указаны:

– количество выборок аналитических результатов в полной (N) и усеченной (n) выборках: $N \geq n \geq 8$ – одно из необходимых условий аттестации (А) массовой доли элемента;

– минимальные и максимальные содержания в выборке (C_{min} и C_{max});

– медиана (M) и среднее значение ($C_{cp} = A$);

– абсолютная погрешность, характеризующая способ МЛА (Δ_A);

– относительная (V_H) и абсолютная (S_H) погрешности, обусловленные неоднородностью распределения элемента в материале СО;

– метрологические характеристики ($A \pm \Delta_{CO}$) и их статус аттестации массовой доли элемента: аттестованные (А), рекомендуемые (Р) и информационные (И) содержания;

– абсолютные допускаемые расхождения воспроизводимости на определение различных элементов соответствуют ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82, в том числе в пересчете из оксидов на элементы;

– допустимые значения погрешности аттестации по ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ ($\Delta_{CO} \leq \Delta_d = 1/3\sigma_{d,r}$), которые были использованы в случае, если на определение элемента или компонента отсутствует соответствующая методика в ранге ГОСТ.

Соответствие допустимых значений погрешности массовой доли аттестуемых элементов нормативам соответствующих ГОСТов считали приоритетным в числе перечисленных аттестационных критериев.

Для большинства лабораторий-участниц МЛА применение современных многоэлементных методов анализа, таких как атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, оказалось пионерским решением. Стало очевидным, что анализ такого сложного объекта требует дополнительного изучения вариантов его пробоподготовки (открытое, автоклавное кислотное разложение или сплавление), предполагает выбор условий получения спектров, поиск аналитических линий, свободных от наложений линий вольфрама, способов учета спектральных помех и матричных влияний и т. д. Так, два из трёх результатов определения кальция при анализе КВГ(Т) титриметрическим методом по ГОСТ 11884.10–78 показали завышение в лабораториях, которые его использовали, и были исключены из рассмотрения при формировании усеченной выборки данных.

Для каждого элемента в табл. 8 указаны методы анализа и общее число результатов, представленных лабораториями и вошедших в усеченные выборки данных. Преимущественно данные для установления

Таблица 8. Результаты статистической обработки аналитических данных и нормативы воспроизводимости
 Table 8. Results of the statistically treatment of the analytical data and reproducibility norms

Элемент / компонент	Единицы измерения	Число групп данных (выборок) по лабораториям и методам		Характеристики усеченной выборки						Погрешность межлабораторной аттестации
		исходные данные МЛП	усеченная выборка	Общее число данных	Минимальное	Максимальное	Медиана	Среднее	Методы анализа (число данных, полученных указанным методом)	
										N
W	мас. %	16	11	69	45,01	47,86	46,09	46,15	Г(6), СФ(18), АЭС(33), РФС(11), МС-ИСП(3)	0,41
Ag	млн ⁻¹	9	8	50	6,09	10,83	7,60	7,59	ААС(36), АЭС(15), МС-ИСП(3)	0,6
Al	мас. %	12	10	57	0,6	0,86	0,74	0,72	СФ(12), АЭС(33), РФС(8), ААС(4)	0,06
As	млн ⁻¹	9	5	16	4,2	4,9	4,5	4,53	АЭС-ДР(4), АЭС-ИСП(10)	1,31
Au	млн ⁻¹	6	4	30	15,3	37,3	21,8	24,1	ПрААС(10), ААС(14), МС-ИСП(6)	17,7
B	млн ⁻¹	1	1	8	1,6	8,3	4,1	5,72	АЭС-ДР(8)	-
Ba	млн ⁻¹	2	2	8	<40	39,5	41	41,1	АЭС-ИСП(6), АЭС-ДР(2)	-
Be	млн ⁻¹	3	3	13	9,6	12,6	10,6	10,9	АЭС(6), МС-ИСП(7)	4,82
Bi	млн ⁻¹	9	7	47	59	95	74	73	АЭС(19), ААС(16), МС-ИСП(6), СФ(6)	15,8
Ca	мас. %	13	10	71	1,49	2,07	1,85	1,83	АЭС(43), ААС(14), РФС(8), СФ(6)	0,11
Ce	млн ⁻¹	1	1	6	22,9	24,8	23,4	23,6	АЭС-ИСП(8)	-
Cd	млн ⁻¹	7	7	46	3,21	6,63	4,1	4,0	16(23), АЭС(16), МС-ИСП(7)	0,74
Co	млн ⁻¹	5	5	24	9,3	32,2	15	14	АЭС(19), ААС(4), МС-ИСП(1)	3,36
Cr	млн ⁻¹	4	4	11	40,6	71,8	56	60	АЭС(6), ААС(4), МС-ИСП(1)	26,6
Cu	млн ⁻¹	15	14	79	32,4	67,5	54,8	54,7	ААС(43), АЭС(29), МС-ИСП(7)	4,00
Dy	млн ⁻¹	1	1	6	8,48	8,81	8,64	8,63	МС-ИСП(6)	-
Er	млн ⁻¹	1	1	6	9,66	10,01	9,81	9,83	МС-ИСП(6)	-
Eu	млн ⁻¹	1	1	6	1,47	1,54	1,48	1,49	МС-ИСП(6)	-
Ga	млн ⁻¹	1	1	1	2				АЭС-ДР(1)	-
Gd	млн ⁻¹	1	1	6	4,04	4,40	4,17	4,19	МС-ИСП(6)	-

Относительная погрешность от неоднородности	Абсолютная погрешность от неоднородности	Метрологические характеристики массовой доли элемента ($P=0.95$)		Допускаемая абсолютная погрешность воспроизводимости результатов, Δ_d ГОСТ			Допуск ОСТ 41-08-212-2004 МПР и Э	Статус аттестации массовой доли
		Среднее значение / Медиана*	Доверительные границы среднего значения					
0,0051	0,24	46,15	0,62	0,63	0,8	11884.1–78	-	A
0,031	0,76	7,59	0,76	ГОСТ отсутствует			0,78	A
0,014	0,01	0,72	0,067	ГОСТ отсутствует			0,068	A
0,046	0,21	4,5*	1,4	30	-	11884.6–78	0,89	P
-	-	24 / 22*	-	ГОСТ отсутствует			2,1	И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	11*	-	ГОСТ отсутствует			0,32	И
0,071	5,2	73	19	20	-	11884.13–78	12	A
0,012	0,02	1,83	0,12	0,29	0,4	11884.10–78	0,1	A
				0,21	0,3	11884.17–82		
								И
0,031	0,12	4	0,78	ГОСТ отсутствует			0,78	P
0,022	0,31	15*	-	ГОСТ отсутствует			2,72	И
0,022	1,3	56*	-	ГОСТ отсутствует			6,15	И
0,008	0,44	54,7	4,1	30	-	11884.8–78; 11884.14–82	11	A
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И

Продолжение табл. 8
Continuation of Tabl. 8

Элемент / компонент	Единицы измерения	Число групп данных (выборок) по лабораториям и методам		Характеристики усеченной выборки						Погрешность межлабораторной аттестации
		исходные данные МЛЛ	усеченная выборка	Общее число данных	Минимальное	Максимальное	Медиана	Среднее	Методы анализа (число данных, полученных указанным методом)	
										N
F	мас. %	2	2	28	0,311	0,311	0,311	0,311	П(16), АЭС(12)	0,0
Fe	мас. %	17	9	65	5,8	7,98	7,48	7,45	АЭС(27), ААС(26), СФ(8), РФС(4)	0,5
Hf	млн ⁻¹	1	1	6	2,21	3,45	3,15	3,02	АЭС-ИСП(6)	-
Ho	млн ⁻¹	1	1	6	2,21	2,30	2,24	2,25	МС-ИСП(6)	-
K	мас. %	2	2	7	0,014	0,28	0,134	0,105	РФС(1), АЭС-ИСП(6)	-
La	млн ⁻¹	1	1	6	9,22	10,16	9,595	9,66	АЭС-ИСП(6)	-
Li	млн ⁻¹	1	1	6	21,1	22,30	21,85	21,72	АЭС-ИСП(6)	-
Lu	млн ⁻¹	1	2	7	6,08	6,89	6,72	6,66	МС-ИСП(7)	-
Mg	мас. %	3	3	16	0,136	0,194	0,16	0,163	АЭС-ДР(8), АЭС-ИСП(8)	0,1
Mn	мас. %	14	10	59	11,21	12,8	11,65	11,69	АЭС(26), ААС(20), МС-ИСП(5), СФ(4), РФС(4)	0,38
Mo	млн ⁻¹	14	10	67	15,5	32,8	23,45	23,14	АЭС(33), СФ(8), РФС(8), МС-ИСП(8)	2,62
Na	мас. %	3	3	9	0,016	0,126	0,047	0,05	АЭС-ИСП(6), АЭС-ДР(2), РФС(1)	-
Nb	млн ⁻¹	4	4	16	232	582	362	384	АЭС(8), МС-ИСП(8)	326
Nd	млн ⁻¹	1	1	6	12,3	13,8	13,05	13,08	МС-ИСП(6)	-
Ni	млн ⁻¹	2	2	4	15	143	61,5	70,25	ААС(4), АЭС(3)	-
P	млн ⁻¹	9	5	17	87	134	121	116	СФ(11), АЭС(6)	39
Pb	млн ⁻¹	16	14	86	598	866	755	754	АЭС(38), ААС(33), РФС(9), МС-ИСП(6)	39
Pr	млн ⁻¹	1	1	6	2,94	3,17	3,05	3,06	МС-ИСП(6)	-
Rb	млн ⁻¹	1	1	6	28,4	30,3	29,35	29,42	АЭС-ИСП(6)	-
S	мас. %	14	12	73	0,14	0,229	0,167	0,167	ИКС(22), Г(18), АЭС(14), РФС(5), Т(4)	0,02
Sb	млн ⁻¹	6	6	22	4,0	14,0	9,1	9,9	ААС(14), МС-ИСП(8)	6,21

Относительная погрешность от неоднородности	Абсолютная погрешность от неоднородности	Метрологические характеристики массовой доли элемента ($P=0.95$)		Допускаемая абсолютная погрешность воспроизводимости результатов, Δ_d ГОСТ			Допуск ОСТ 41-08-212-2004 МПР и Э	Статус аттестации массовой доли
		Среднее значение / Медиана*	Доверительные границы среднего значения					
0,012	0	0,311	0,01			ГОСТ отсутствует	0.021	Р
0,022	0,16	7,5	0,6			ГОСТ отсутствует	0.14	Р
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
0,012	0	0,16*	0,1			ГОСТ отсутствует	0.13	И
0,006	0,07	11,69	0,41	0,39	0,5	11884.2–78	0,12	Р
0,079	1,83	23,1	4,5	40 для Мо > 50 млн ⁻¹		11884.9–78	4,5	А
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	360*	-	ГОСТ отсутствует			47,7	И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
0,067	7,8	120*	42	50	-	11884.4–78	18	И
0,035	26	754	66	100	-	11884.11–78; 11884.14–82	79	А
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
0,022	0	0,167	0,02	0,03	-	11884.5–78	0,015	А
0,051	0,5	9,9	6,29	30	-	11884.12–78	1,94	И

Окончание табл. 8
End of Table 8

Элемент / компонент	Единицы измерения	Число групп данных (выборок) по лабораториям и методам		Характеристики усеченной выборки						Погрешность межлабораторной аттестации
		исходные данные МЛА	усеченная выборка	Общее число данных	Минимальное	Максимальное	Медиана	Среднее	Методы анализа (число данных, полученных указанным методом)	
										<i>N</i>
Sc	млн ⁻¹	5	5	39	67,3	78,2	73,3	73,0	АЭС-ИСП(33), АЭС-ДР(6)	10,3
Si	мас. %	10	9	45	1,89	2,36	2	2,03	СФ(27), АЭС(14), РФС(4)	0,09
Sm	млн ⁻¹	1	1	6	3,23	3,41	3,31	3,31	МС-ИСП(6)	-
Sn	млн ⁻¹	8	8	46	165	424	308	306	АЭС(29), РФС(16), МС-ИСП(1)	83,1
Sr	млн ⁻¹	2	2	8	61,5	120	62,4	74,4	АЭС-ИСП(6), АЭС-ДР(2)	-
Ta	млн ⁻¹	1	1	1	4,36	4,36	4,36	4,36	МС-ИСП(1)	-
Tb	млн ⁻¹	1	1	6	0,95	1,02	1,01	1,0	МС-ИСП(6)	-
Te	млн ⁻¹	1	1	8	1,27	1,9	1,45	1,5	ААС «печь-пламя» (8)	-
Th	млн ⁻¹	1	1	6	2,10	2,28	2,17	2,17	МС-ИСП(6)	-
Ti	мас. %	13	9	64	3,38	4,29	3,98	3,9	АЭС(32), СФ(32)	0,31
Tl	млн ⁻¹	2	2	8	<3	2	2		МС-ИСП(6), АЭС-ДР(2)	-
Tm	млн ⁻¹	1	1	6	2,62	2,74	2,66	2,67	МС-ИСП(6)	-
U	млн ⁻¹	3	3	13	12,9	17,2	14,0	15,0	МС-ИСП(13)	6,33
V	млн ⁻¹	7	7	58	134	205	202	202	АЭС(39), СФ(12), МС-ИСП(7)	2,51
Y	млн ⁻¹	6	5	40	25,9	41,3	28	28	АЭС(39), МС-ИСП(1)	3,5
Yb	млн ⁻¹	1	1	6	30,2	31,2	30,9	30,8	АЭС-ИСП(6)	-
Zn	млн ⁻¹	12	7	37	184	347	207	206	АЭС(23), ААС(8), МС-ИСП(6)	25,7
Zr	млн ⁻¹	3	3	17	108	571	220	300	АЭС(11), МС-ИСП(6)	707
H ₂ O ⁻	мас. %	3	3	12	0,105	0,268	0,17	0,18	Г(12)	0,27
H ₂ O ⁺	мас. %	1	1	4	0,44	0,5	0,47	0,47	Г(4)	0,46

Примечание. Жирным шрифтом выделены элементы, для которых установлены аттестованные метрологические характеристики, т. к. $\Delta_{Co} \leq \Delta_{дгост} = d_{R,L}$ или $\Delta_{Co} \leq \Delta_{дост} = 1/3 \sigma_{д.г.}$ * Значения медиан округлены в большую сторону, т. к. составили соответственно (млн⁻¹): Р 116 и Sb 9,9.

Note. Bold font indicates elements for which certified metrological characteristics are established, i. e., $\Delta_{CRM} \leq \Delta_{perm GOST} = d_{R,L}$ or $\Delta_{CRM} \leq \Delta_{perm OST} = 1/3 \sigma_{perm, r.}$ * The median values are rounded up; they amounted to 116 ppm P and 9,9 ppm Sb, respectively.

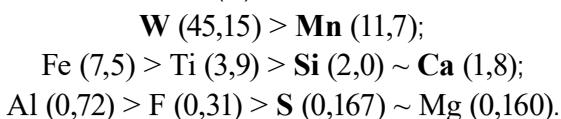
Относительная погрешность от неоднородности	Абсолютная погрешность от неоднородности	Метрологические характеристики массовой доли элемента ($P=0.95$)		Допускаемая абсолютная погрешность воспроизводимости результатов, Δ_d ГОСТ			Допуск ОСТ 41-08-212-2004 МПР и Э	Статус аттестации массовой доли
		Среднее значение / Медиана*	Доверительные границы среднего значения					
0,022	1,61	73	11	ГОСТ отсутствует			14,3	Р
0,003	0,01	2,03	0,09	0,093	0,2	11884.3–78	0,12	А
-	-	-	-	-	-	-		И
0,051	16	306	89	200	-	11884.7–78	37	А
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
0,018	0,07	3,9	0,34	ГОСТ отсутствует			0,12	Р
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	14*	-	ГОСТ отсутствует			0,43	И
0,22	4,4	202	9,2	ГОСТ отсутствует			24,16	А
0,006	0,17	28	3,5	ГОСТ отсутствует			0,71	Р
-	-	-	-	-	-	-		И
0,014	2,9	206	26	ГОСТ отсутствует			27	А
-	-	220*	-	ГОСТ отсутствует			35,3	И
-	-	0,17*	-	H ₂ O < 2 мас. %		213–83	0,14	И
0,48	0,5	0,44	-				0,47	И

аттестованных и рекомендованных характеристик элементов получены 3–4 методами анализа с широкими вариациями методик и использованного поверенного аналитического оборудования.

Исключением явилось оценивание метрологических характеристик массовой доли фтора. Результаты были получены только двумя методами. Однако их физико-химические и физические основы принципиально отличаются. Использованный метод Методика НСАМ № 189-Х¹⁴ потенциометрии предусматривает переведение проб в раствор и измерение изменения электрического потенциала на ион-селективном электроде. Методика ФР.1.31.2015.20474¹⁵ атомно-эмиссионного анализа основана на введении порошковой пробы и спектроскопического буфера в плазму дугового разряда, где происходит химическая реакция образования молекулы СаF. Определение содержания фтора проводят при регистрации и обработке интенсивности молекулярной полосы в эмиссионных спектрах с использованием многомерной градуировки. Присутствие фтора в вольфрамовых концентратах обусловлено магматическими процессами образования вольфрамовых руд. Определять фтор необходимо для оптимизации условий их технологического передела.

Установление массовой доли олова оказалось проблематичным из-за сложностей химической пробоподготовки. Однако получен существенный фактической запас погрешности $\Delta_{\text{Co}} = 0,0095$ для усеченной выборки из 6 групп данных (46 результатов получены методами АЭС, РФС и МС-ИСП в 4-х лабораториях) при допустимом расхождении 0,0200. Поэтому установлена массовая доля олова 0,0307 мас. %.

Макроэлементы, которые оценены в материале СО КВГ(Т), представлены следующими средними значениями массовых долей (%):



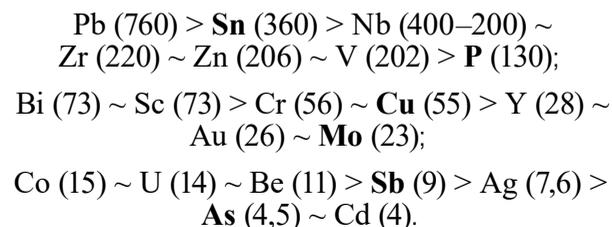
Допустимые нормы воспроизводимости результатов установлены в ГОСТах только на массовые доли пяти элементов – **W, Mn, Si, Ca и S** (выделены жирным

¹⁴ НСАМ № 189-Х. Ионметрическое определение фтора в минеральном сырье.

¹⁵ Методика ФР.1.31.2015.20474. Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки.

шрифтом). Для других элементов использованы нормативы допусков по ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ.

Содержания микроэлементов, нормируемых в марке КВГ(Т) и установленных при межлабораторных исследованиях, представлены рядами (млн⁻¹):



Из списка микроэлементов табл. 8 в соответствии с ГОСТ 213–83 нормируются содержания только шести элементов – **Sn, P, Cu, Mo, Sb и As** (выделены жирным шрифтом). Метрологические характеристики массовых долей **Mn, Fe и Ti** аттестовать оказалось невозможно, несмотря на наличие большого количества данных, полученных многими методами в разных лабораториях. Нормативы их содержаний для вольфрамовых концентратов отсутствуют, а допуски по ОСТ не отражают особенностей состава вольфрамовых концентратов и трудности их анализа. В табл. 8 также представлены рекомендуемые средние содержания элементов, в том числе **Fe, Mn, Sc, Ti и Y**, и их погрешности. Для достаточно высокого содержания золота погрешность неоднородности его распределения в материале не оценивали, поэтому невозможно было рассчитать суммарную погрешность среднего значения. Элементы, для аттестации которых оказалось недостаточно согласованных исходных данных, приведены в статусе информационных (табл. 8). Полученные результаты определения фосфора малочисленны и противоречивы – от < 0,002 до 0,1135 мас. %, что не позволяет провести их статистическую обработку. Методики определения сурьмы и мышьяка также имеют неудовлетворительные пределы обнаружения и недостаточно селективны. Содержания **P, As и Sb** указаны качественно, как присутствующие менее установленных медианных значений.

При выполнении МЛА некоторые лаборатории определили в образце КВГ(Т), используя многоэлементные методы анализа с предварительным переводением пробы в раствор (табл. 8): АЭС-ИСП – **Li, K, Na, Rb, Ba, Sr, Ce, La, Y, Zr и Hf**; МС-ИСП – **Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb, U, Ta, Tl и Zr**; а также прямые методы без химической пробоподготовки АЭС-ДР – **B, Be, Na, Ba, Sr, Ga, Ni, Co, Zr и Tl**; ААС «печь-пламя» – **As, Cd, Bi, Sb и Te**. Полученные результаты демонстрируют реальные возможности многоэлементного анализа сложных объектов этими методами.

В результате проведенных работ подготовлен и исследован материал стандартного образца состава концентрата вольфрамитогюбнеритового (твердосплавного) марки KBГ(T), для которого в ходе межлабораторной аттестации установлены метрологические характеристики 10 элементов и разработана техническая документация. Тип СО с регистрационным номером ГСО 11541–2020¹⁶ утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 1122 от 29.06.2020 г. (Свидетельство RU.T.04.442.F № 6641) и включен в Федеральную государственную информационную систему Росстандарта (ФГИС «Аршин»). ГСО 11541–2020 внесен в Реестр СО КОOMET под номером СО КОOMET 0116–2020-RU и допускается к применению без ограничений в Беларуси, Болгарии, Казахстане, Словакии и Узбекистане.

Достоверность результатов аттестации

Достоверность результатов аттестации ГСО 11541–2020 состава вольфрамитогюбнеритового концентрата была оценена с использованием минимального анализа (табл. 9), т. е. по установленным содержаниям химических элементов рассчитали формульные составы минералов, присутствие и количество которых было установлено в ходе минералогических и рентгеноструктурных исследований. Рассчитанная по балансовой модели сумма минеральных фаз оказалась близка к 100 %, подтверждающая надёжность минералогического анализа.

Аналогично вещественному составу были составлены элементные балансовые модели для двух образцов вольфрамовых концентратов: ГСО KBГ(T) и SRM 277 (табл. 10). Суммы составили 96,46 и 98,81 %. Отличие в 2,3 %, вероятно, связано с тем, что в результатах определения W методами, которые использовали перед анализом кислотное разложение пробы KBГ(T), не удалось систематическое занижение учесть полностью. Данные контроля правильности определения W в образцах вольфрамовых руд (табл. 4) были ниже аттестованного значения в среднем на 1–2 мас. %. Таким образом, из-за опасений лабораторий показать некомпетентность при анализе сложного объекта в результаты определения элемента основы, а, следовательно, в оценки его метрологических характеристик, оказалось включено «влияние человеческого фактора» [24]. Тем не менее, незначительное отличие сумм содержания элементов в образцах KBГ(T) и SRM 277, согласно требованиям, к погрешностям результатов III категории

точности Классификации ОСТ 41-08-212-2004, свидетельствует об удовлетворительной надёжности установленных оценок содержания элементов.

Ограниченность применения балансовых моделей для оценки достоверности аттестованного химического состава многоэлементных стандартных образцов обусловлена отсутствием необходимой и достаточной аналитической информации о вещественном и элементном составе образцов-кандидатов в СО. Такой подход не предусмотрен нормативной документацией по разработке СО, и поэтому нередко сумма макро- и микроэлементов в стандартных образцах оказывается существенно выше 100 мас.%. К причинам этого также относится некорректная запись массовых долей макроэлементов в виде оксидов, несмотря на то, что в большинстве СО для геоанализа даже массовая доля валового кислорода не определена, не говоря о том, что формы Na_2O , K_2O , P_2O_5 и оксиды других элементов нестабильны в природных условиях. Исходя из закона сохранения массы, балансовая модель для результатов полного химического анализа с учетом погрешности измерений, т. е. сумма массовых долей компонентов, если определены все компоненты, содержание которых в пробе выше 0,01 мас. %, должна составлять $99,9 \pm 0,8$ мас. % согласно ОСТ 41-08-212-2004 МПРiЭ. Поэтому выполненная оценка достоверности установленных массовых долей элементов (табл. 9 и 10) позволяет рассматривать ГСО 11541–2020 как материальную модель [18, 19] вольфрамового концентрата, которая обеспечивает хранение и передачу единиц величин массовых долей элементов при поверке и калибровке средств измерений, в целях получения надёжных данных о химическом составе объектов анализа – продуктов современных технологий в металлургии специальных сплавов, горнодобывающей и химической промышленности.

Однако нужны ли такие детально изученные многоэлементные стандартные образцы хотя бы для научных исследований? Пожалуй, не нужны. В научных журналах достаточно много публикаций по определению 1–2 элементов или ограниченного списка аналитов с использованием многоэлементных методов, таких как АЭС-ИСП и РФС. Например, методом АЭС-ИСП определяют только кремний [25], бор [26] или вольфрам [27]. Конечно, в анализе сложных объектов такие применения многоэлементных методов тоже нужны. В перечисленных статьях убедительно продемонстрированы улучшение точности результатов определения как примесей, так и основного компонента, снижение нижней границы определения аналитов, несмотря на то, что преимущество методов – многоэлементность – утрачено

¹⁶ ГСО 11541–2020 Стандартный образец состава концентрата вольфрамитогюбнеритового (твердосплавного) марки KBГ(T).

Таблица 9. Балансовая модель по данным минералогического, рентгенофазового анализов и расчетных миналов по данным МЛА

Table 9. Balance model using data on mineralogical and X-ray phase analysis and endmembers obtained in the interlaboratory certification

Минерал		Формула	Массовая доля минерала, %	
			РКФА	Минальный анализ
Вольфрамит	Вольфрамит	(FeMn)WO ₄	75,2–87,4	15
	Гюбнерит	MnWO ₄		51
	Ферберит	FeWO ₄		8
Шеелит	Шеелит	CaWO ₄	6,5–8,3	7
Ильменит	Ильменит	FeTiO ₃	3,2–8,4	6,75
	Мангано-ильменит	Fe _{0,8} Mn _{0,2} TiO ₃		1
Гематит	Магнетит	Fe ₂ O ₃	0,1–4,8	1
	Титано-магнетит	Fe ₂ TiO ₄		2
Силикаты	Кварц	SiO ₂	1,2–4,7	2,5
	Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1,0–1,8	3
	Биотит	K (Mg, Fe, Ti) ₃ [Si ₃ AlO ₁₀][OH, F] ₂	~2	2
Рудные минералы	Молибденит*	MoS ₂	не обнаружены	0,1
	Галенит*	PbS		0,1
	Халькопирит*	CuFeS ₂		0,1
	Пирит*	FeS ₂		0,1
	Сфалерит*	ZnS		0,1
Нерудные минералы	Флюорит*	CaF ₂		0,1
	Циркон*	ZrO ₂		0,1
Сумма				99,48

Примечание. * – минералы установлены оптико-минералогическим и минераграфическим методами.

Note. * – minerals were identified using optic mineralogical and mineralogical methods.

Таблица 10. Содержания элементов / компонентов (мас.%) в образцах вольфрамовых концентратов GSO 11541 KBГ(T) и SRM 277

Table 10. Mass fractions of elements/components (wt.%) in tungsten concentrate reference materials GSO 11541 KBG(T) and SRM 277

Элемент / компонент	GSO 11541 KBГ(T)	SRM 277
	Данные МЛА	Содержание по сертификату
W	46,15 ± 0,62	53,53 ± 0,10
Ag	0,000759 ± 0,000076	
Al	0,72 ± 0,07	

Продолжение табл. 10
Continuation of Tabl. 10

Элемент / компонент	ГСО 11541 КВГ(Т)	SRM 277
	Данные МЛА	Содержание по сертификату
As	0,00045 ± 0,00014	0,0120 ± 0,0076
Au	0,0022	
B	0,0004	
Be	0,0011	
Bi	0,0073 ± 0,0019	0,05
Ca	1,83 ± 0,12	0,38 ± 0,22
Cd	0,00040 ± 0,00008	
Co	0,0015	
Cr	0,0056	
Cu	0,0055 ± 0,0004	0,014
F	0,311 ± 0,010	
Fe	7,5 ± 0,6	7,47 ± 0,92
K + Na + Li + Rb	0,1951	
Mn	11,7 ± 0,4	10,2 ± 1,7
Mg + Ba+ Sr	0,1795	
Mo	0,0023 ± 0,0005	0,0598 ± 0,0430
Nb	0,0362	1,018 ± 0,078
Ni	0,0067	
O	20,86*	22,0 ± 1,3
P	<0,012	0,034 ± 0,018
Pb	0,0754 ± 0,0066	0,0676 ± 0,0086
S	0,167 ± 0,020	0,2668 ± 0,0092
Sb	<0,001	<0,01
Sc	0,0073 ± 0,0011	
Si	2,03 ± 0,09	0,842 ± 0,032
Sn	0,0306 ± 0,0089	0,53 ± 0,14
Ta	0,00044	0,14
Te	0,000145	
Th	0,00022	

Окончание табл. 10
End of Table 10

Элемент / компонент	ГСО 11541 КВГ(Т)	SRM 277
	Данные МЛА	Содержание по сертификату
Ti	3,90 ± 0,34	2,20 ± 0,38
∑РЗЭ	0,0113	
V	0,0202 ± 0,0009	
U	0,0014	
Y	0,0028 ± 0,0004	
Zn	0,0206 ± 0,0026	
Zr	0,022	<0,8
Вода	0,64	
Сумма массовых долей	96,46	98,81

Примечание. Массовые доли аттестованных элементов выделены жирным шрифтом; * содержание кислорода рассчитано по миналам минералов. Пустые клетки – нет данных.

Note. The mass fractions of certified elements are in bold; * oxygen content is calculated using the endmembers of minerals. Empty cells indicate absence of data.

и не используется, т. к. в таких методиках аргоновая плазма горит для каждого анализата в отдельности. Хорошо, когда в производственной сфере работают высококвалифицированные аналитики, которые понимают и используют преимущества многоэлементных аналитических методов, хотя бы для увеличения производительности труда. Так, в аналитических службах Новолипецкого и Западно-Сибирского металлургических комбинатов – гигантов российской металлургии – исследуют возможности современных многоэлементных методов АЭС-ИСП и РФС и разрабатывают методики анализа от сырья до готовой продукции. К сожалению, методики этих предприятий аттестованы для одновременного определения только 10–17 элементов.

Почему многоэлементные методы (АЭС-ИСП и др.), заявляемые на одновременное определение 50–70 элементов, «не справляются» в реалиях с практическими задачами? Вероятно, это тема для фундаментальных исследований уже в рамках аналитической химии, а не аналитической службы. В работе [28] показано, что основными причинами отказа от одновременного многоэлементного анализа сложных объектов являются нелинейные процессы возбуждения и излучения атомов элементов в плазменных разрядах (ИСП, дуга и др.) в условиях одновременной регистрации и обработки очень слабых и очень больших аналитических сигналов. Классические варианты линейной

регрессии (одномерные градуировки) для этих условий не справляются с решением прямых и обратных задач химического анализа. Поэтому будущее за многомерными градуировками, которые за счет учета матричных и спектральных влияний при одновременной регистрации аналитических сигналов элементов основы и примесей обеспечат повышение точности результатов многоэлементного химического анализа сложных по составу объектов методами атомно-эмиссионной, рентгенофлуоресцентной и масс-спектрометрии. Кроме этого, применение ГСО 11541–2020 способно обеспечить расширение возможностей многоэлементных методов анализа материалов с высоким содержанием вольфрама за счет идентификации и учета полиатомных помех в методиках ИС-ИСП, матричных влияний и спектральных наложений в методиках АЭС-ИСП, АЭС-ДР, РФС, а также совершенствование способов химической пробоподготовки (кислотное разложение в автоклавах и сплавление) перед измерением для одно- и многоэлементных методик.

Заключение

Разработан многоэлементный СО состава вольфрамового концентрата ГСО 11541–2020 – КВГ(Т), в котором аналитическими методами с разными химическими и физическими основами определены содержания 60 элементов, влаги и внутримолекулярной воды.

Аттестованы массовые доли 10 элементов (W, Al, Ca, S, Si, Ag, Cu, Mo, Pb, Sn) и рекомендованы массовые доли 11 элементов (F, Fe, Mn, Ti, As, Bi, Cd, Sc, V, Y, Zn). Достоверность полученных данных подтверждена балансowymi моделями вещественного и элементного составов.

ГСО 11541–2020 имеет более высокий информационный потенциал по сравнению с импортными стандартными образцами и представляет интерес для актуальных научных исследований по изучению процессов химического разложения веществ аналогичного состава, количественной оценки влияния матрицы и вклада спектральных помех в аналитические сигналы, измеряемые в одно- и многоэлементных методиках с разными физическими принципами.

Вещество сертифицированного многоэлементного стандартного образца можно использовать для любых операций аналитического процесса, таких как: разработка и верификация высокопроизводительных многоэлементных методик АЭС-ИСП, АЭС-ДР, РФС и др., аналитический контроль и сертификация готовой продукции в испытательных лабораториях горнодобывающей, металлургической и химической промышленности.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность аналитикам и руководителям испытательных лабораторий, которые принимали участие в межлабораторной аттестации ГСО 11541–2020 состава вольфрамито-губнеритового концентрата (твердосплавного) КВГ(Т):

– Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований», РФ, г. Иркутск

– Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ), Отдел испытаний пищевой и сельскохозяйственной продукции, Республика Беларусь, г. Минск

– Товарищество с ограниченной ответственностью «Центргеоланалит», Испытательный центр, Республика Казахстан, г. Караганда

– Открытое акционерное общество «Иргиредмет» (АО «Иргиредмет»), Испытательный аналитический центр, РФ, г. Иркутск

– Федеральное государственное унитарное геологическое предприятие «Институт минералогии и геохимии редких элементов» (ФГУГП ИМГРЭ), ОНПАР, РФ, г. Москва

– Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский и проектный институт «Технологии обогащения минерального сырья» (ООО НИИПИ «ТОМС»), РФ, г. Иркутск

– Государственное предприятие «Республиканский аналитический центр», РФ, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ

– Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Аналитический центр, г. Иркутск

– Закрытое акционерное общество «Закаменск», Пробирно-аналитическая лаборатория, РФ, Республика Бурятия, г. Закаменск

– Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, РФ, г. Екатеринбург

– Акционерное общество «Западно-Сибирский испытательный центр», РФ, г. Новокузнецк

– INTERTECH Corp., Официальный представитель концерна Thermo Scientific в России, РФ, г. Новосибирск

– Государственный комитет по геологии и минеральным ресурсам Республики Узбекистан. Государственное предприятие «Центральная лаборатория», Республика Узбекистан, г. Ташкент.

Acknowledgments

The authors express their deep gratitude to the analysts and heads of testing laboratories who participated in the interlaboratory certification of GSO 11541–2020 for the composition of wolframite-hubnerite concentrate (hard-alloyed), KVG(T):

– A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS), Shared Use Center for Isotopic and Geochemical Researches, Irkutsk, Russian Federation

– Belarusian State Institute of Metrology (BelGIM), Department of Food and Agricultural Product Testing, Minsk, Republic of Belarus

– «Tsentrgeolanalit» Testing Center, Karaganda, Republic of Kazakhstan

– Irgiredmet, Testing Analytical Center, Irkutsk, Russian Federation

– Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystallochemistry of Rare Elements (IMGRE), Department of Research and Production Analysis, Moscow, Russian Federation

– Limited Liability Company «Scientific Research and Design Institute «Technologies of mineral processing» (LLC NIPI «ТОМС»), Irkutsk, Russian Federation

– Republican Analytical Center, Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation

– Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Analytical Center, Irkutsk, Russian Federation

– Zakamensk JSC, Fire assay laboratory, Zakamensk, Republic of Buryatia, Russian Federation

– Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

– West Siberian Testing Center, Novokuznetsk, Russian Federation

– INTERTECH Corp., an official representative of Thermo Scientific in Russia, Novosibirsk, Russian Federation

– State Committee for Geology and Mineral Resources of the Republic of Uzbekistan, State-owned enterprise «Central Laboratory», Tashkent, Republic of Uzbekistan.

Вклад соавторов: Авторы статьи внесли равноценный вклад в данную работу и декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с содержанием настоящей статьи.

Contribution of the authors: The authors of the article made an equal contribution to this work; and declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the content of this article.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interests: The author's states that she has no potential conflict of interest in relation to the study in this paper.

Финансирование: Материал статьи частично подготовлен в рамках государственного задания ИГХ СО РАН проект № 0284-2021-0005.

Funding: The material of the article was partially prepared within the framework of the IGC SB RAS state task № 0284-2021-0005.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Рынок вольфрама 2023 // Группа анализа рынков сырья, металлов и продукции : [сайт]. URL: https://www.metalresearch.ru/tungsten_market.html (дата обращения 19.02.2024).
2. Боярко Г. Ю. Обзор мирового рынка вольфрама. Часть 2. Товарные потоки сырьевых вольфрамовых продуктов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334, № 5. С. 37–53. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/5/3909>
3. Егорова И. В., Лаптева А. М. Прогноз добычи минерального сырья и обеспеченность мировой экономики его ресурсами // Руды и металлы. 2019. № 3. С. 4–11. <https://doi.org/10.24411/0869-5997-2019-10018>
4. Аналитический контроль вторичного металлсодержащего сырья / Ю. А. Карпов [и др.] // Цветные металлы. 2015. № 12. С. 36–41. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.12.06>
5. Archer M., McCrindle R. I., Rohwer E. R. Analysis of cobalt, tantalum, titanium, vanadium and chromium in tungsten carbide by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2003. Vol. 18, № 12. P. 1493–1496. <https://doi.org/10.1039/b310482f>
6. Черникова И. И., Остроухова У. А., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 2. С. 11–17. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-2-11-17>
7. Совершенствование пробоподготовки при анализе ферросплавов методом АЭС-ИСП / И. И. Черникова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 5. С. 11–17. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-11-17>
8. Разработка методики анализа вольфрамсодержащего шлама методом АЭС-ИСП / А. В. Вячеславов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 3. С. 20–25. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-20-25>
9. Simultaneous improvement of efficiency and lifetime of quantum dot light-emitting diodes with a bilayer hole injection layer consisting of PEDOT: PSS and solution-processed WO₃ / L. Chen [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. Vol. 10, № 28. P. 24232–24241. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00770>
10. Tungsten injector for scrape-off layer impurity transport experiments in the Tore Supra tokamak / M. Kočan [et al.] // Review of Scientific Instruments. 2013. Vol. 84, № 7. P. 073501. <https://doi.org/10.1063/1.4812341>
11. Combined flame and electrodeposition synthesis of energetic coaxial tungsten-oxide/aluminum nanowire arrays / Z. Dong [et al.] // Nano Letters. 2013. Vol. 13, № 8. P. 4346–4350. <https://doi.org/10.1021/nl4021446>
12. Experimental analysis about the evaluation of tungsten carbide-bur, piezoelectric and laser osteotomies / D. De Santis [et al.] // Minerva Stomatol. 2013. Vol. 62, Suppl 8. P. 9–17.
13. Анфилатова О. В. Реестр межгосударственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов государств – участников соглашения // Стандартные образцы. 2011, № 2. С. 72–95.
14. Актуальные вопросы аналитической службы геологической отрасли // Материалы научно практического семинара, 13 февраля 2012 г. / Отв. редактор И. Б. Турамуратов, Госкомгеологии РУз, ГП Центральная лаборатория. Ташкент: Изд-во Extremum-Press, 2013. 136 с.
15. Friedman G. M. Chemical analysis of rocks with the petrographic microscope // The American Mineralogist, 1960. V. 45, № 1–2. P. 69–78.

16. Heier K. S. Estimation of the chemical composition of rocks // *The American Mineralogist*. 1961. Vol. 45, № 5–6. P. 728–732.
17. Fleischer M., Stevens R. S. Summary of new data on rock samples G-1 and W-1. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(62\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(62)90103-5)
18. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72, № 2. С. 99–118. <https://doi.org/10.7868/s0044450217020141>
19. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76, № 2. С. 99–123. <https://doi.org/10.31857/s0044450221020146>
20. Bruker AXS. Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data : User's Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS, 2008. 72 p.
21. Fritsch GmbH. Laser Particle Sizer ANALYSETTE22 COMPACT: User's Manual. Manufacturers of Laboratory Instruments, Germany: Fritsch GmbH, 2000. 102 p.
22. Лонцих С. В., Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука сибирское отделение, 1988. 277 с.
23. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1 (II). С. 14–24.
24. Kuselman I., Pennecchi F., Fajgelj A., Karpov Y. Human errors and reliability of test results in analytical chemistry // *Accreditation and Quality Assurance*. 2013. Vol. 18, № 1. P. 3–9. <https://doi.org/10.1007/s00769-012-0934-y>
25. Определение оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / А. В. Майорова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 12. С. 9–15.
26. Евдокимова О. В., Печищева Н. В., Шуняев К. Ю. Выбор условий определения бора в шлаках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82, № 8. С. 5–12.
27. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования / А. В. Майорова [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18, № 2. С. 136–149. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2014.18.2.002>
28. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в приложении к анализу твердых геологических образцов // *Аналитика и контроль*. 2021. Т. 25, № 4. С. 280–295. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>

REFERENCES

1. Tungsten Market 2023. International Metallurgical Research Group. November 01, 2023. Accessed February 19, 2024. (In Russ.). https://www.metalresearch.ru/tungsten_market.html.
2. Boyarko G. Y. Overview of the global tungsten market. Part 2. Commodity flows of raw tungsten products. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University-Geo Assets Engineering*. 2023;334(5):37–53. (In Russ.). <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/5/3909>.
3. Egorova I. V., Lapteva A. M. Forecast for mineral production and mineral resource sufficiency for global economy. *Ores and Metals*. 2019;(3):4–11. (In Russ.). <https://doi.org/10.24411/0869-5997-2019-10018>
4. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B., Loleyt S. I., Belyaev V. N. Analytical control of secondary metal-bearing raw materials. *Tsvetnye Metally*. 2015;(12):36–41. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.12.06>.
5. Archer M., McCrindle R. I., Rohwer E. R. Analysis of coupled plasma-optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003;18(12):1493–1496. <https://doi.org/10.1039/b310482f>.
6. Chernikova I. I., Ostroukhova U. A., Ermolaeva T. N. Microwave sample preparation in analysis of ferrotungsten, silicocalcium, and ferrobore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2018;84(2):11–17. (In Russ.). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-2-11-17>.
7. Chernikova I. I., Tumneva K. Y., Bakaldina T. Y., Ermolaeva T. N. Improvement of sample preparation in tungsten carbide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) analysis of ferroalloys. *Inorganic Materials*. 2019;56(14):1384–1390. <https://doi.org/10.1134/S0020168520140034>.
8. Vyacheslavov A. V., Tsepikova V. V., Titova A. D., Rybin D. S., Ermolaeva T. N. Development of a technique for analysis of tungsten-containing sludge using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). *Inorganic Materials*. 2020;56(14):1369–1373. <https://doi.org/10.1134/S0020168520140150>
9. Chen L., Wang S., Li D., Fang Y., Shen H., Li L., Du Z. Simultaneous improvement of efficiency and lifetime of quantum dot light-emitting diodes with a bilayer hole injection layer consisting of PEDOT: PSS and solution-processed WO₃. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(28):24232–24241. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00770>
10. Kočan M., Gunn J. P., Lunt T., Meyer O., Pascal J. Y. Tungsten injector for scrape-off layer impurity transport experiments in the Tore Supra tokamak. *Review of Scientific Instruments*. 2013;84(7):073501. <https://doi.org/10.1063/1.4812341>.
11. Dong Z., Al-Sharab J. F., Kear B. H., Tse S. D. Combined flame and electrodeposition synthesis of energetic coaxial tungsten-oxide/aluminum nanowire arrays. *Nano Letters*. 2013;13(8):4346–4350. <https://doi.org/10.1021/nl4021446>
12. De Santis D., Gerosa R., Zanotti G., Cigikov N., Cenzi A., Chiarini L., Rossetto A., Nocini P. F., Bertossi D. Experimental analysis about the evaluation of tungsten carbide-bur, piezoelectric and laser osteotomies. *Minerva Stomatol*. 2013;62(8):9–17.

13. Anfilatova O. V. The Register of Interstate certified reference materials for composition and properties of substances and materials of State parties to the Agreement. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2014;(4):53–60. (In Russ.).
14. Current issues of the analytical service of the geological industry In: Turamuratov I. B., State Committee for Geology of the Republic of Uzbekistan, State Enterprise Central Laboratory, eds. *Materials of scientific and practical work*; February 13, 2012; Brisbane, Australia. Accessed August 12, 2022. Tashkent: Publishing house Extremun-Press; 2013. 136 p. (In Russ.).
15. Friedman G. M. Chemical analysis of rocks with the petrographic microscope. *The American Mineralogist*. 1960;45(1–2):69–78.
16. Heier K. S. Estimation of the chemical composition of rocks. *The American Mineralogist*. 1961;45(5–6):728–732.
17. Fleischer M., Stevens R. S. Summary of new data on rock samples G-1 and W-1. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1962;26(5):525–543. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(62\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(62)90103-5)
18. Vasil'eva, I.E., Shabanova, E. V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(2):129–146. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>
19. Vasil'eva, I.E., Shabanova, E. V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021;76(2):137–155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>
20. Bruker AXS. Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data: User's Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS; 2008. 72 p.
21. Fritsch GmbH. Laser Particle Sizer ANALYSETTE22 COMPACT: User's Manual. Manufacturers of Laboratory Instruments, Germany: Fritsch GmbH, 2000. 102 p.
22. Lontsikh S. V., Petrov L. L. Reference materials of the composition of natural media. Novosibirsk: Nauka Sibirskoe otdelenie; 1988. 227 p. (In Russ.).
23. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Arc atomic-emission analysis in geochemical research. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2012;78(1(II)):14–24. (In Russ.).
24. Kuselman I., Pennecci F., Fajgelj A., Karpov Y. Human errors and reliability of test results in analytical chemistry. *Accreditation and Quality Assurance*. 2013;18(1):3–9. <https://doi.org/10.1007/s00769-012-0934-y>
25. Maiorova A. V., Vorontsova K. A., Pechishcheva N. V., Ivleva A. S., Pupyshev A. A., Shunyaev K. Yu. Determination of silica in ore raw materials by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2013;79(12):9–15. (In Russ.).
26. Evdokimova O. V., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu. Selection of optimal conditions for ICP-AES determination of boron in slags. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2016;82(8):5–12. (In Russ.).
27. Mayorova A. V., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu., Bunakov A. V. Development of the tungsten ICP-AES determination in ferrotungsten procedure using thermodynamic modeling. *Analitika i Kontrol*. 2014;18(2):136–149. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2014.18.2.002>
28. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Stages of arc atomic emission spectrometry development as applied to the solid geological samples' analysis. *Analitika i Kontrol*. 2021;25(4):280–295. (In Russ.). <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Particle size and particle size distribution with laser diffraction for lab applications ranging from below 0.1 μm to 8,750 μm // Copyright by Sympatec GmbH [website]. URL: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/> (Accessed: 19.02.2024).
- SRM No 277. Tungsten concentrate // National Institute of Standards and Technology; U. S. Department of Commerce. [website]. URL: https://shop.nist.gov/ccrz__ProductDetails?sku=277&cclcl=en_US (Accessed: 19.02.2024).
- SRM No 2430. Scheelite ore // National Institute of Standards and Technology; U. S. Department of Commerce. [website]. URL: https://shop.nist.gov/ccrz__ProductDetails?sku=2430&cclcl=en_US (Accessed: 19.02.2024).
- O'zDSN03.1217: 2010 Стандартный образец состава вольфрамового концентрата (BK-2): изготовитель Узбекистан // O'zstandart [website]. URL: https://new.standart.uz/upload/file/reestr/gosreestr_si_3.pdf (Accessed: 19.02.2024).
- USZ 26.99 Стандартный образец вольфрам-молибдений: изготовитель Монголия // ООО ИСО-Центр [сайт]. URL: <http://www.mbh.ru/Catalogues%202011/Catalog%20CGL%202020.pdf>
- GBW07240 Tungsten Ores. // National Institute of Metrology, China [website]. URL: <https://www.ncrm.org.cn/Web/OrderingEn/MaterialDetail?autoID=7287> (Accessed: 19.02.2024).
- GBW07241 Tungsten Ores. // National Institute of Metrology, China [website]. URL: <https://www.ncrm.org.cn/Web/OrderingEn/MaterialDetail?autoID=7288> (Accessed: 19.02.2024).
- MP-2a-83 Tungsten-molybdenum ore // CCRMP CANMET-MMSL (NRCan), Canada [website]. URL: <https://natural-resources.canada.ca/mining-materials/resources/canadian-certified-reference-materials-project/price-certificates-list/certificate-analysis-mp-2a/8143> (Accessed: 19.02.2024).

ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) = Reference materials – General and statistical principles of certification. М.: Стандартинформ, 2017. 65 с.

ГОСТ 8.531-2002. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности = Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 15 с.

ГОСТ 8.532-2002 Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ = Certified reference materials of composition of substances and materials. Interlaboratory metrological certification. Content and order of works. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 12 с.

ГОСТ 213–83 Концентрат вольфрамовый. Технические условия = Tungsten concentrate. Specifications. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 7 с.

ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82. Концентрат вольфрамовый. Методы определения = Tungsten concentrate. Methods of determination of tungsten anhydride. М.: ИПК Издательство стандартов, 2010. 9 с.

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений = Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. 51 с.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике = Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values. М.: Стандартинформ, 2006. 51 с.

ГСО 1710–79 (МСО 1275:2006) Стандартный образец состава концентрата вольфрамового // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394097> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1711–79 (МСО 1276:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394096> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1712–79 (МСО 1277:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394095> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1715–79 (МСО 1280:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394092> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1713–79 (МСО 1278:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394094> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1714–79 (МСО 1279:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394093> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 11541–2020 Стандартный образец состава концентрата вольфрамитогюбнеритового (твердосплавного) марки КВГ(Т) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1305769> (дата обращения: 19.02.2024).

Методика ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки. Определение массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом / Отв. исп. Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2008. 42 с

Методика ФР.1.31.2015.20474. Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки / Отв. исп. Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2014. 24 с.

НСАМ № 189-Х. Ионметрическое определение фтора в минеральном сырье. М.: ВИМС, 1981. 23 с.

ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов = Standards of error in determining the chemical composition of mineral raw materials and classification of methods of analysis according to the accuracy of the results. М.: ФНМЦ ВИМС, 2004. 24 с.

Реестр утвержденных типов стандартных образцов // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19> (дата обращения: 19.02.2024).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильева Ирина Евгеньевна – д-р техн. наук, главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А

Researcher ID: E-7873-2013

orcid.org/0000-0001-6315-083X

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Шабанова Елена Владимировна – д-р физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, руководитель группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов

ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А

Researcher ID: E-4333-2013

orcid.org/0000-0002-6444-612X

e-mail: shev@igc.irk.ru

Бухбиндер Георгий Львович – канд. хим. наук, заместитель директора, ООО «Группа Ай-Эм-Си»

117638, Россия, г. Москва, ул. Криворожская, д. 23, корп. 3, оф. 23

orcid.org/0009-0005-1207-6293

e-mail: icp@imc-group.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina E. Vasil'eva – Dr. Sc. (Eng.), Chief scientist, Group of Atomic Emission Analysis Methods and Reference Materials, A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)

1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russia

Researcher ID: E-7873-2013

orcid.org/0000-0001-6315-083X

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Elena V. Shabanova – Dr. Sc. (Phys.-Mat.), Senior researcher, Head of the Group of Atomic Emission Analysis Methods and Reference Materials, A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)

1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russia

Researcher ID: E-4333-2013

orcid.org/0000-0002-6444-612X

e-mail: shev@igc.irk.ru

Georgiy L. Buchbinder – Cand. Sci. (Chem.), Associate Director, IMC Group Ltd.

23, bld. 3, Krivorozhskaya str., office 23, Moscow, 117638, Russia

orcid.org/0009-0005-1207-6293

e-mail: icp@imc-group.ru