

ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ И АТТЕСТАЦИИ МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД

И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова

Сибирского отделения Российской академии наук

E-mail: vasira@igc.irk.ru

Проблема получения надёжных и прослеживаемых результатов химического анализа продолжает оставаться актуальной как в утилитарном, так и в научном плане.

Стандартные образцы являются одним из **наиболее мощных инструментов обеспечения единства химических измерений в геоанализе** для обеспечения аналитическими данными исследований в геологии, геохимии, экологии, почвоведении, агрохимии, производстве пищевых продуктов и лекарственных препаратов и т.д.

В геоанализе основная задача сводится к **разработке методов, способов и методик анализа больших партий проб**, обеспечивающих:

- точность и прослеживаемость результатов, необходимые и достаточные для конкретной задачи в сфере наук о Земле и жизни,
- высокую производительность анализа
- при одновременном измерении
- в широких диапазонах содержаний
- большого числа аналитов (элементов)
- в пробах переменного матричного состава (горные породы, руды, почвы, донные осадки, биота растительного и животного происхождения и др.)
- при приемлемом соотношении стоимости анализа и объема получаемой информации.

Качество результатов анализа геологических и экологических материалов существенно влияет на **правильность оценки основных геохимических параметров** (фон, природная дисперсия, связь между элементами и их формами) и **достоверность дальнейших построений** (расчет ПДК, кларков природных сред и др.).

Контроль качества результатов (AQ-AC) с использованием СО важен для мониторинга и оценки пригодности (валидности) методов и оборудования, используемых в деятельности лаборатории. Однако **разнообразие комбинаций свойств аналита / уровня / матрицы / свойств матрицы** существующих **сертифицированных и референтных материалов** не всегда позволяет аналитикам использовать стандартные образцы, которые в полной мере соответствуют составу и свойствам анализируемых проб.

Определения СО и их назначение

ISO/REMCO (комитет Международной Организации по стандартизации и эталонным материалам) [*]:
сертифицированный референтный материал (CRM) – это “эталонный материал, характеризующийся метрологически обоснованной процедурой для одного или нескольких указанных свойств, сопровождаемый сертификатом эталонного материала, который обеспечивает ценность указанного свойства, связанную с ним неопределенность и заявление о метрологической прослеживаемости”, назначение (применение) СО в аналитической химии - выполнение химических измерений

- ❖ при валидации методик (оценки пригодности методик для конкретного применения в конкретной лаборатории),
- ❖ оценивании прослеживаемости результатов,
- ❖ профессиональном тестировании лабораторий.

Российская законодательная метрология [**] :

“стандартный образец - образец вещества (материала) с установленными по результатам испытаний значениями одной и более величин, характеризующих состав или свойство этого вещества (материала)”

[статья 2, п. 22]. СО предназначены для следующих целей [п. 5.1]:

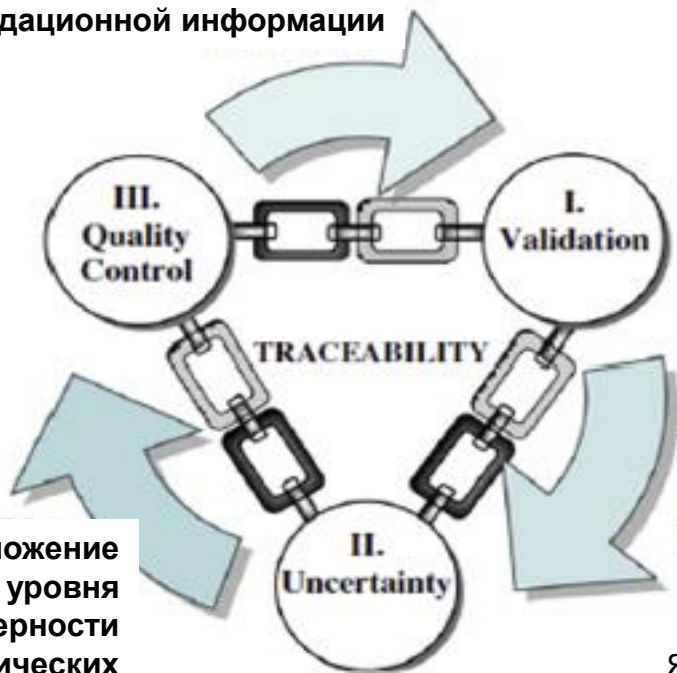
- воспроизведения, хранения и передачи значений величин, характеризующих состав и свойства веществ (материалов), выраженных в единицах, допущенных к применению, в том числе при поверке, градуировке средств измерений, испытаний, анализа, контроля; при аттестации и контроле испытательного оборудования и контроле точности результатов испытаний по стандартизованным методикам; для испытания других стандартных образцов; при оценивании метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях и сертификации;
- демонстрации калибровочных и измерительных возможностей;
- проверки компетентности испытательных лабораторий;
- проведения межлабораторных сравнительных испытаний для оценки пригодности нестандартизованных методик.

*ISO Guide 30:2015. Reference materials. Selected terms and definitions. Geneva: BSI, 2015. 18 p.


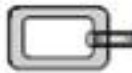
** ФЗ-102 «Об обеспечении единства измерений»: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г.

*Три требования аналитического цикла обеспечения качества согласно стандарту ISO/IEC 17025

Контроль рутинного анализа и предложение новой валидационной информации



Предложение уровня достоверности аналитических результатов в рутинном анализе

-  Звено в цепи, показывающее использование калиброванного оборудования
-  Звено в цепи, показывающее использование сертифицированных стандартов

Оценивание метода на предмет его пригодности к назначению и предложение информации для расчета неопределенности на основе "валидации"

Являясь жизненно важной частью АҚ-АС, контроль качества имеет важное значение для мониторинга и оценки пригодности (валидности) методов и оборудования, используемых в деятельности лабораторий. **Разнообразие комбинаций свойств аналита / уровня / матрицы / свойств матрицы** существующих ССО и РМ не всегда позволяет аналитикам использовать стандартные образцы, которые в полной мере соответствуют составу и свойствам анализируемых проб.

Для целевого использования создают новые **многоэлементные (матричные) СО различных природных и техногенных сред** (в разных агрегатных состояниях) с аттестованным элементным, изотопным и компонентным составом, предназначенные, кроме перечисленных задач, также **для аттестации новых методов (методик) анализа и оценивания их пределов обнаружения, границ и условий применения.**

*Olivares I.R.B., G.B. Souza, Nogueira A.R.A., Toledo G.T.K., Marcki D.C. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis - Focus on food, water, soil, and sediment matrices // Trends in Analytical Chemistry. 100 (2018) 53-64.

Типы СО и их назначение

Согласно **ISO Guide 30:2015** стандартные образцы **разделены по уровню надежности установления метрологических характеристик и метрологической прослеживаемости на сертифицированные СО – ССО и справочные (или референтные) СО (англ. CRM и RM)**. Некоторые производители отмечают образцы, используемые для обеспечения качества (англ. QA) и контроля качества, аббревиатурой КК (англ. QC).

В Российской Федерации СО подразделяются на сертифицированные стандартные образцы – ССО (или ГСО – государственные стандартные образцы утвержденного типа) и справочные образцы (референтные материалы, RM), т.е. отраслевые стандартные образцы (ОСО), стандартные образцы предприятия (СОП) и контрольные пробы (КП).

Работы по созданию СО состава регламентированы в российской и международной НТД, но ... **создание каждого СО** вследствие специфических свойств матриц и уровней аналитов требует разработки и применения **нестандартных технологических приемов и научных подходов** к процедурам отбора, приготовления и исследования материала и индивидуальных способов статистической обработки данных, полученных **разными методами и методиками анализа.**

Информацию о типах и составах стандартных образцов геологических материалов производители СО размещают на своих сайтах и в международных электронных базах (каталогах).

Этапы разработки СО, регламентированные НТД

международной

Общие шаги, необходимые для производства сертифицированного эталонного материала, как правило, включают:

- Сбор
- Подготовка пробы (включая гомогенизацию, стабилизацию, розлив и т. д.)
- Проверка однородности
- Оценка устойчивости (стабильности в реальном времени или ускоренные)
- Присвоение значения ("характеристика" в терминах ISO REMCO) и оформление отчёта и документов к СО (сертификат, этикетка)
- Кроме того, может быть важно оценить коммутативность эталонного материала (особенно важно для биологических материалов).

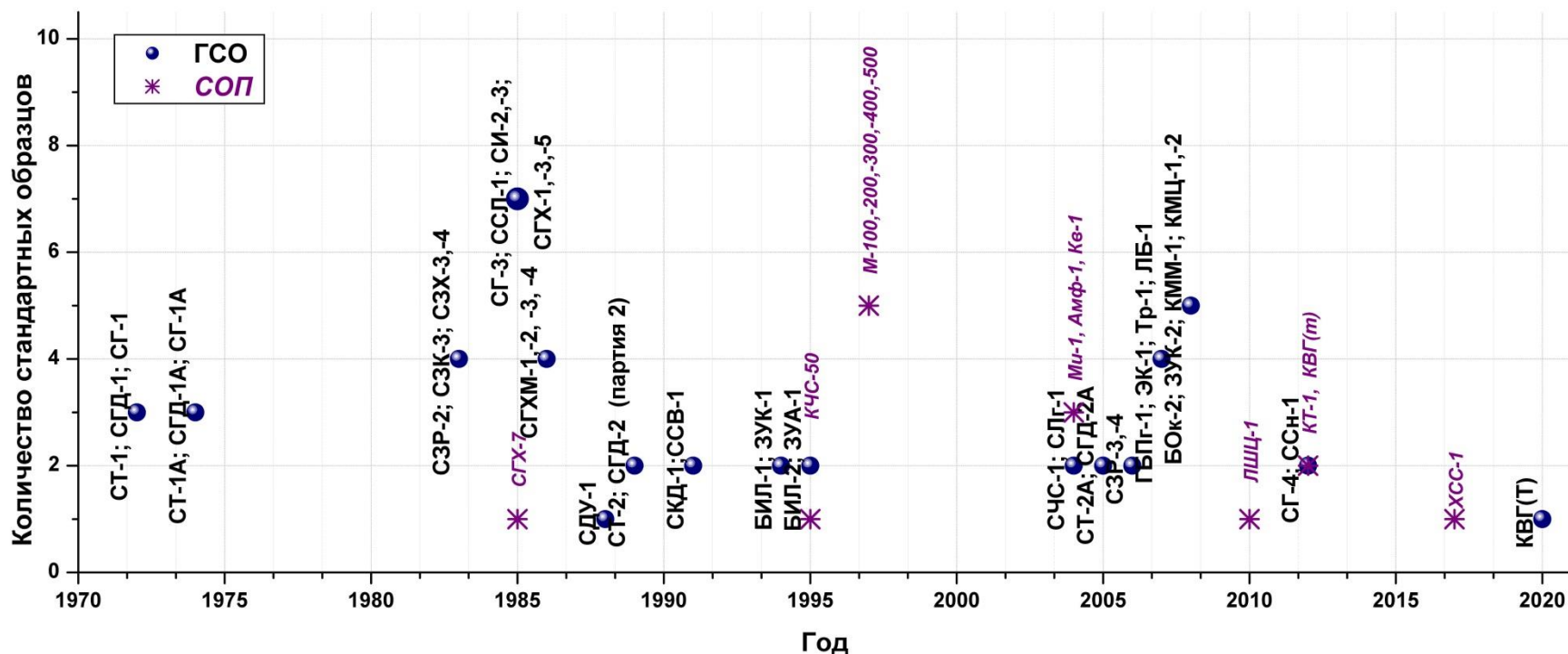
российской

Разработке СО состава предшествует выбор типа материала и места его отбора:

- Отбор необходимой массы вещества кандидата в СО в полевых или технологических условиях
- Изучение минерального (фазового), элементного (изотопного) составов материала
- Подготовка вещества – дробление, истирание, гомогенизация фасовка
- Оценка гранулометрического состава материала, его однородности и массы представительной пробы
- Оценка стабильности во времени подготовленного вещества и установление срока годности материала СО
- Сбор аналитических данных для сертификации (межлабораторный эксперимент – МЛЭ)
- Присвоение значения аттестованных характеристик (статистическая обработка полученных данных и установление аттестованных массовых долей (компонентов, элементов) и их погрешности)
- Сличение нового СО с ранее разработанными типами СО
- Оформление результаты экспериментальных исследований и статистической обработки в виде отчёта и нормативных документов к СО (описание типа, паспорт, этикетка)

Рассмотрим некоторые проблемные точки этапов разработки СО

Хронология создания коллекции стандартных образцов ИГХ СО РАН



Организации партнёры и заказчики: СФ ВНИИФТРИ, НИИПФ ИГУ, ВИМС, ВостСибНИИГГиМС, АО "Магир", ИХХТ СО РАН, ЗАО "Закаменск"

Применение СО зависит от целей аналитического исследования и регламентируется нормативными документами в сфере охраны окружающей среды и в производстве продуктов, безопасных для здоровья человека (обязательное государственное регулирование) или при поисках полезных ископаемых, обогащении руд (обязательное государственное регулирование не требуется)

Что такое стандартный образец для геоанализа?

С научной точки зрения любой **стандартный образец** – это материальная модель какого-либо вещества (в пространстве и времени), состав и свойства которого исследованы по определенным алгоритмам и подробно описаны в соответствующем документе (сертификате) опорными характеристиками с указанием их неопределенности (погрешности) и метрологической прослеживаемости*.

Желательно, чтобы любой СО как **достоверная модель** обладал **свойствами устойчивости (неизменяемость вещества в конкретном периоде времени – стабильность)** и **полноты (максимальная характеристика** основного и примесного минерального, элементного, изотопного и гранулометрического составов, а также размерности и состава отдельных фаз).

В этом случае будет выполняться **условие состоятельности информации о характеристиках СО** конкретного типа и **способности существующих аналитических методов** (в их генеральной совокупности) **адекватно отражать действительность**.

Следует признать, что СО, используемые в геоанализе, обычно являются **неполными моделями**, так как **числовая информация** о составе указана только для некоторых химических элементов (от 1 до 40-60) и, ещё меньшего числа изотопов или минеральных фаз (компонентов).

Рудные СО характеризуют, в основном, **нечисловой информацией**: указан тип минерального сырья (сульфидная, полиметаллическая руда и т.д.) или его генезис (кора выветривания, хвосты переработки и др.) при **минимальном списке числовых** метрологических характеристик – только для целевых (полезных) и/или вредных примесных элементов.

* 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. 129–146.

* 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.

Методы характеристики материала СО

Основные требования, предъявляемые к определениям химического состава СО: **полнота** и надёжность информации о макро-, микро- и ультрамикро- (следовых) содержаниях химических элементов и их соединений (от $n \cdot 10^{-8}$ - 10^{-4} до $n \cdot 10$ %) при обеспечении метрологической прослеживаемости.

Выполнение этих требований затруднительно из-за **огромного разнообразия типов исследуемых объектов и методов** (методик) определения их химического состава.

Ни один из существующих аналитических методов не позволяет собрать полную информацию даже о валовых содержаниях всех элементов в СО. Поэтому для изучения состава вещества обычно используют **сочетания (комплексы) разных аналитических методов** (методик), которые существенно отличаются для каждой отрасли знаний (геохимия, экология, агрохимия, фармакология и др.).

В зависимости от задач исследовательских проектов или производственных требований для анализа **используют все существующие в настоящее время аналитические методы** :

- химические, физико-химические и физические;
- прямые и косвенные;
- с/без изменения агрегатного состояния проб;
- одно- и многоэлементные;
- валовые и локальные и т.д.

Большинство **современных методов химического анализа** являются относительными (особенно многоэлементные), поэтому для **установления связи между измеряемым свойством и количеством аналита** используют особый тип **математического моделирования – градуировку** – с целью учета:

- специфических особенностей объекта анализа (тип геостандарта – порода, почва, донные осадки, растения и т.д.),
- минерального и гранулометрического состава,
- массы представительной пробы,
- конкретного метода анализа (принцип метода),
- применяемого аналитического оборудования,
- массы аналитической навески,
- способа пробоподготовки,
- требований заказчика к точности результата.

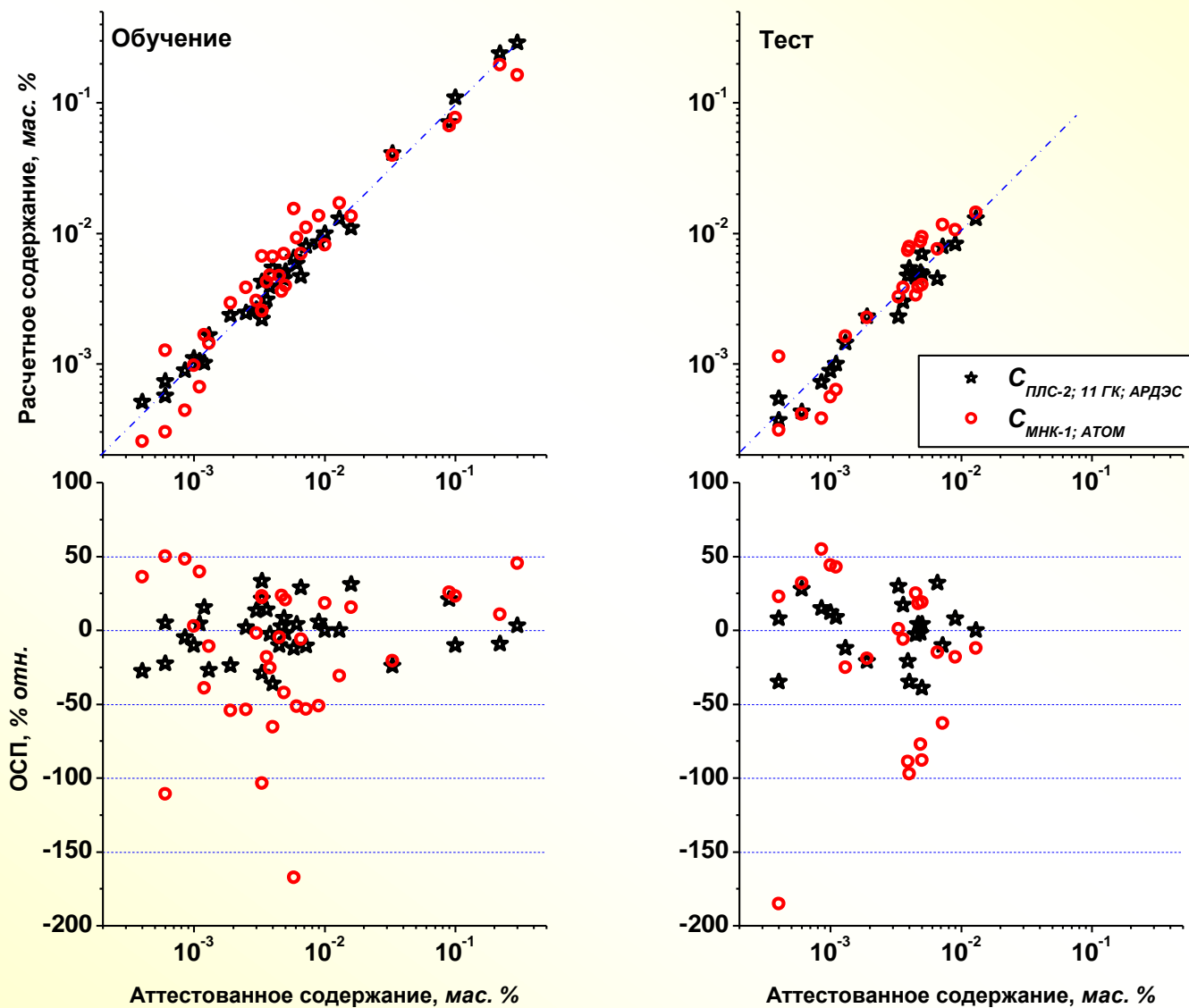
Эволюция методов анализа осуществляется за счет оптимизации и совершенствования :

- способов полного или частичного (группового) перевода проб в раствор;
- групповых (индивидуальных) способов концентрирования и разделения ХЭ;
- применения сорбции / экстракции ХЭ новыми органическими реагентами, соединениями или их смесями;
- разработки нового аналитического оборудования;
- автоматизации, **компьютеризации получения и математизации обработки измеренных данных.**

Компьютерный сбор и математическая обработка спектральной информации в сочетании с применением **матричных многоэлементные и многопараметрических СО для градуировки и тестирования преобразует химический анализ в технологию**, обеспечивая **автоматизацию, унификацию и экспрессность анализа при улучшении пределов обнаружения и повышении точности результатов.**

Результаты обучения и предсказания, полученные классическим МНК и многомерными градуировками; и соответствующие размахи ОСП

Никель



Что представляет собой современный автоматизированный и компьютеризированный метод анализа?

Оборудование для получения и регистрации спектра + компьютер + ПО для получения, регистрации и предобработки спектра

Оборудование

Обрабатывающее ПО,

основанное на физических и математических моделях преобразования (декодирования) измеренного аналитического сигнала в определяемое содержание (концентрацию) элемента в пробе;

использующее встроенные базы данных (длины волн, массы изотопов, стандартные образцы, статистические таблицы и т.д.)

Методическое обеспечение (представительная и аналитическая навески, способы пробоподготовки, формирование обучающей и тестовой выборок, критерии оценки качества градуировки и каждого этапа анализа и др.)

Профессиональные кадры

Технология анализа – для каждой аналитической методики: обучение, тестирование, анализ проб

Обучение и контроль качества обучения

Некоторые актуальные проблемы разработки и характеристики материала СО

- 1. РФ богата разнообразными природными ресурсами. Нужны ли обобщение и планирование разработок по **оптимизации номенклатуры СО твердых геологических материалов**: по генезису объекта; по числу аттестованных элементов-аналитов; по числу аттестованных минеральных фаз; по типу руды; по объему дополнительной информации; по назначению ССО в производственном измерительном цикле (ГСО, ОСО, СОП)?
- 2. За два последних десятилетия принципиально **изменился перечень аналитических методов**, используемых в природопользовании (геология, добывающая промышленность, агрохимия, экология и т.д.). **Нужно ли создавать ССО для каждого метода? Или СО** должны объективно отражать содержания аналитов в разных матрицах **для любого метода анализа?**
- 3. Необходима ли **организация плановой замены моноэлементных методик** (включая ГОСТы) **на многоэлементные методики?** Как должна быть построена эта работа? Особенно это касается методов анализа, используемых в промышленности (добывающая, металлургическая, пищевая, фармацевтическая и т.д.).
- 4. Разумно ли рассматривать **относительные спектрометрические методы** химического анализа (АЭС-ИСП, МС-ИСП) как «эталонные»? Или это самообман? Или должна быть признана **«эталонной»** какая-то **уникальная химическая пробоподготовка** (и/или автоматизированная система её выполнения)?
- 5. В настоящее время не требует доказательств тот факт, что **размер** влияет на химический состав и свойства микрообъекта (наноиндустрия, медицина). Можно ли и как обеспечить **точность оценивания размерности природных и искусственных частиц?**

**Тип СО.
Методы анализа.**


**Полнота и
адекватность модели СО**

GEOSTATS PTY LTD
Mining Industry Consultants
Reference Material Manufacture and Sales

Certified Gold Reference Material Product Code

G398-2

Certified Control Values

<u>50 gram Fire Assay</u>		
Gold Grade	0.50 ppm	
Standard Deviation	0.04 ppm	
Confidence Interval		+/- 0.009 ppm
<u>Aqua Regia Digest</u>		
Gold Grade	0.42 ppm	
Standard Deviation	0.08 ppm	
Confidence Interval		+/- 0.021 ppm

CRM Details

<u>Control Statistic Details</u>	<u>Neutron Activation Analysis Results (ppm, unless otherwise noted)</u>	<u>Major Elements by Fusion / XRF (%)</u>	
<p>Control statistics were produced from results accumulated in the April-1998 round robin. A total of 84 fire assay results and 60 results from an aqua regia technique were used to certify this material.</p>	<p>Antimony 4.59 Arsenic 208 Barium 289 Bromine 1.26 Cadmium nr Caesium 9.12 Calcium (%) 3.13 Cerium 42.2 Chromium 156 Cobalt 20.3 Europium 0.9 Gold (ppb) 478 Hafnium 3.88 Iridium (ppb) <20 Iron (%) 3.47 Lanthanum 19 Lutetium <0.2 Mercury nr Molybdenum 9.1 Neodymium nr Nickel nr Potassium (%) 1.79 Rubidium 179 Samarium 3.48 Scandium 9.36 Selenium <5</p>	<p>Fe nr SiO₂ nr Al₂O₃ nr TiO₂ nr MnO nr CaO nr P nr S nr MgO nr K₂O nr Na₂O nr LOI1000 nr</p>	<p>Neutron Activation Analyses and Fusion / XRF Analyses are single results and are indicative only. These are provided for matrix identification purposes.</p> <p>'nr': Not Reported</p>
<p><u>Material Description</u> This material is described as a Cu/Au Ore, South west mineral field, carbon present, Aqua Regia requires pre-roast.</p>			
<p><u>Colour Designation (ISCC-NBS, SP440)</u> This material is yellowish gray in colour.</p>			
<p><u>Usage</u> This product is for use in the mining industry as a reference material for monitoring and testing the accuracy of laboratory assaying.</p>			
<p><u>Preparation and Packaging</u> All CRMs are dried in an oven for a minimum of 12 hours at 110°C. The dry material is then pulverised to better than 75 micron (nominal mean of 45 micron) using an air classifier. The material is then homogenised and stored in a sealed, stable container ready for final packaging.</p> <p>Materials are statistically sampled from stores, then packaged into either heat sealed, air tight, plastic pulp packets or screw top sealed plastic containers ready for distribution. All packaging has been chosen to ensure minimal contamination from outside sources during shipment, use and storage.</p>			
<p><u>Assay Testwork</u></p>			

Методы анализа:
полнота и
адекватность модели



African Mineral Standards
REFERENCE MATERIALS FOR AFRICAN ORES

Tel: +2711 923 7000 Fax: +2711 923 7027 e-mail: info@amis.co.za web: www.amis.co.za
30 Electron Avenue, Isando, 1600. P.O. Box 856, Isando, 1600, South Africa.
A Division of Set Point Industrial Technology (Pty) Ltd. Reg.No. 1989/000201/07.

African Mineral Standards

Certificate of Analysis

Uranium standard made from
calcretized fluvial sediment,
Langer Heinrich, Namibia

AMIS0090

Recommended Concentration and two “Between Laboratory”
Standard Deviations

*Certified Concentrations**

U M/ICP	890	± 59	ppm
U XRF	903	± 42	ppm
Ba M/ICP	298	± 22	ppm
Sr M/ICP	199	± 20	ppm
V M/ICP	229	± 16.5	ppm
Zn M/ICP	49	± 5.1	ppm
Specific Gravity	2.67	± 0.18	no units

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН),
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а, тел./факс: (3952) 42-66-00; web: www.igc.irk.ru

ПАСПОРТ
стандартного образца утвержденного типа
ГСО 8670-2005



НАИМЕНОВАНИЕ СО: Стандартный образец состава горной породы «габбро эссекситовое» (СГД-2А).

НАЗНАЧЕНИЕ: Для аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовых долей элементов или компонентов методиками, применяемыми при определении состава основных и средних субщелочных пород. СО может применяться для поверки (калибровки), градуировки средств измерений состава горных пород при условии соответствия их метрологических характеристик установленным критериям.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ:

Аттестованная характеристика – массовая доля элемента или компонента (в расчете на материал, высушенный при 110°С)

Таблица 1. Нормированные метрологические характеристики

№	Элемент или компонент	Аттестованное значение ¹⁾	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при P=0,95 (±Δ) ²⁾	Методы измерений, примененные при определении метрологических характеристик СО ³⁾
1.	SiO ₂	46,63	0,18	ААА, АЭА, Г, РФА, СПФ, Т
2.	TiO ₂	1,72	0,05	ААА, АЭА, НАА, РФА, СПФ, Т
3.	Al ₂ O ₃	14,93	0,16	ААА, АЭА, РФА, СПФ, Т
4.	Fe ₂ O ₃ _{сум}	11,33	0,12	ААА, АЭА, НАА, РФА, СПФ, Т
5.	FeO	6,23	0,13	Т
6.	MnO	0,167	0,008	ААА, АЭА, НАА, ПФ, РФА, СПФ, Т
7.	MgO	10,68	0,14	ААА, АЭА, РФА, СПФ, Т
8.	CaO	6,81	0,09	ААА, АЭА, НАА, РФА, СПФ, Т
9.	Na ₂ O	2,72	0,07	ААА, АЭА, НАА, ПФ, РФА
10.	K ₂ O	3,09	0,11	ААА, АЭА, НАА, ПФ, РФА
11.	P ₂ O ₅	1,03	0,02	АЭА, Г, РФА, СПФ, Т
12.	Ba	0,152	0,015	ААА, АЭА, Г, НАА, РФА
13.	Be	0,00019	0,00003	ААА, АЭА, СПФ
14.	Ce	0,0163	0,0020	АЭА, МС-ИСП, НАА, СПФ, ХГ
15.	Co	0,0040	0,0004	ААА, АЭА, НАА, СПФ
16.	Cr	0,0058	0,0005	ААА, АЭА, НАА, РФА, СПФ
17.	Cs	0,00033	0,00005	ААА, АЭА, МС-ИСП, НАА, ПФ, СПФ
18.	Cu	0,0058	0,0005	ААА, АЭА, ПГ, РФА, СПФ
19.	Dy	0,00062	0,0001	АЭА, МС-ИСП, НАА, ХГ
20.	Er	0,00028	0,000055	АЭА, МС-ИСП, ХГ
21.	Eu	0,00039	0,00005	АЭА, НАА

Продолжение таблицы 1

№	Элемент или компонент	Аттестованное значение ¹⁾	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при P=0,95 (±Δ) ²⁾	Методы измерений, примененные при определении метрологических характеристик СО ³⁾
22.	F	0,13	0,01	АЭА, П, СПФ
23.	Ga	0,0017	0,0002	АЭА, СПФ
24.	Ge	0,00013	0,00002	АЭА, СПФ, Фл
25.	Gd	0,00115	0,0002	АЭА, МС-ИСП, НАА, ХГ
26.	Hf	0,00053	0,00009	АЭА, МС-ИСП, НАА
27.	Ho	0,00011	0,00002	АЭА, МС-ИСП, НАА, ХГ
28.	La	0,0082	0,0010	АЭА, МС-ИСП, НАА, ХГ
29.	Li	0,0012	0,0002	ААА, АЭА, ПФ
30.	Lu	0,00003	0,000005	АЭА, МС-ИСП, НАА
31.	Mo	0,00014	0,00002	АЭА, МС-ИСП
32.	Nb	0,00084	0,00013	АЭА, РФА, СПФ, Фл
33.	Nd	0,0089	0,0011	АЭА, МС-ИСП, НАА, ХГ
34.	Ni	0,0047	0,0004	ААА, АЭА, МС-ИСП, НАА, ПГ, РФА, СПФ
35.	Pb	0,0015	0,0002	ААА, АЭА, МС-ИСП, ПГ, РФА, СПФ
36.	Pr	0,00207	0,00037	АЭА, МС-ИСП, ХГ
37.	Rb	0,0080	0,0010	ААА, АЭА, МС-ИСП, НАА, ПФ, РФА
38.	Sc	0,0026	0,0003	АЭА, МС-ИСП, НАА
39.	Sm	0,0017	0,0002	АЭА, МС-ИСП, НАА, ХГ
40.	Sn	0,00032	0,00005	АЭА, МС-ИСП, СПФ
41.	Sr	0,224	0,014	ААА, АЭА, МС-ИСП, НАА, ПФ, РФА
42.	Ta	0,00005	0,00001	АЭА, МС-ИСП, НАА
43.	Tb	0,00015	0,00002	АЭА, МС-ИСП, НАА
44.	Th	0,0008	0,0001	АЭА, МС-ИСП, НАА, РФА
45.	U	0,00018	0,00003	МС-ИСП, НАА, РФА
46.	V	0,0250	0,0024	ААА, АЭА, СПФ, Т
47.	Y	0,0030	0,0003	АЭА, МС-ИСП, РФА, СПФ
48.	Yb	0,00025	0,00003	АЭА, МС-ИСП, НАА, СПФ, ХГ
49.	Zn	0,0120	0,0015	ААА, АЭА, НАА, ПГ, РФА, СПФ
50.	Zr	0,0219	0,0016	АЭА, Г, НАА, РФА, СПФ

Примечания:

¹⁾ Аттестованное значение определено как средневзвешенное значение из принятых результатов измерений массовых долей элементов или компонентов, полученных в разных лабораториях разными методами и разной пробоподготовкой.

²⁾ Соответствуют значению расширенной неопределенности (U) аттестованного значения при k=2 и P=0,95. Границы погрешности/расширенная неопределенность аттестованного значения определены с учетом погрешности/стандартной неопределенности от способа установления аттестованного значения и погрешности/неопределенности от неоднородности.

³⁾ ААА – атомно-абсорбционный анализ; АЭА – атомно-эмиссионный анализ с разными источниками возбуждения атомов; Г – гравиметрия; МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; НАА – нейтронно-активационный анализ; ПГ – полярография; ПФ – атомно-эмиссионная фотометрия пламени; РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; СПФ – спектрофотометрия; Т – титриметрия; Фл – флуориметрия; ХГ – хроматография.

СРОК ГОДНОСТИ ЭКЗЕМПЛЯРА СО: Не ограничен.

ОПИСАНИЕ СО: Материал стандартного образца изготовлен из магматической горной породы «габбро эссекситовое», которая отобрана из массива Далбыркей, находящегося в пределах Урулунгуй-Уровской вулканической зоны Акатуйского магматического

комплекса Восточного Забайкалья. Порода крупнозернистая с текстурой габбро, частично измененная вторичными процессами. Материал СО представляет собой порошок темно серого цвета с размерами частиц не более 0,10 мм; расфасован по 50 и 100 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки емкостью 70 и 100 см³.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК:
Аттестованные значения СО установлены по результатам межлабораторного эксперимента. Результаты измерений аттестуемых характеристик получены в лабораториях 77 организаций несколькими методами, основанными на различных физических и химических принципах с применением разных процедур пробоподготовки. Согласованность аттестованных значений и новых данных¹, полученных на современном аналитическом оборудовании, в том числе методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, с использованием поверенных средств измерения и СО утвержденных типов для градуирования и контроля правильности результатов анализа, дает основание утверждать, что влияние систематических смещений результатов отдельных методик измерения на аттестованное значение статистически незначимо, что обеспечивает прослеживаемость измерений до СО ранее утвержденных типов ГСО 519-84П и ГСО 521-84П.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ:

Таблица 2. Ориентировочные характеристики – массовые доли элементов (в расчете на материал, высушенный при 110 °С)

№	Элемент или компонент	Ориентировочное значение, %	Методы, примененные при определении метрологических характеристик СО
1.	H ₂ O*	0,93	Г, КМ
2.	H ₂ O*	0,14	Г, КМ
3.	ППП	0,77	Г
4.	СО ₂	0,095	Т
5.	Ag	0,000009	ААА, АЭА, НАА
6.	Au	0,0000004	ААА, АЭА, НАА, ПГ, СПФ
7.	B	0,0015	АЭА
8.	S _{обм}	0,015	Г, Т
9.	Tm	0,000035	МС-ИСП, НАА
10.	W	0,0001	АЭА

Примечание: ППП – потеря массы при прокаливании; КМ – кулонометрия; П – потенциометрия.

Таблица 3. Минеральный состав (объемные доли в процентах)

Минерал	% об.
Плагиоклаз	37,5
Пироксен	26,9
Оливин	5,9
Калиевый полевой шпат	13,2
Рудные	5,3
Биотит	5,7
Апатит	1,5
Мезостазис (микродиты альбита, вторичные и акцессорные минералы)	4,0

Таблица 4. Гранулометрический состав материала СО (массовые доли фракций в процентах)

Интервал крупности частиц (фракция), мкм	+ 80	-80 +71	-71 +63	-63 +50	-50 +40	-40
Массовая доля фракции, %	0,03	0,04	0,06	0,45	3,75	95,67

¹ Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Буско А.Е. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1-II. С. 22-29.

ИНСТРУКЦИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ: Перед взятием навески материал СО высушивается при 110° С в течение двух часов. Анализ СО следует проводить в тех же условиях и по той же методике, что и анализ исследуемых материалов. СО не требует дополнительной подготовки, кроме предусмотренной методикой измерений при использовании представительной массы навески (табл. 5). Перед применением рекомендуется встряхнуть банку со стандартным образцом.

Таблица 5. Масса наименьшей представительной навески

Элемент / Компонент	Аналитическая навеска, г
Ba, P, B, Be, Ce, Cs, Cu, La, Nb, Ni, Nd, Hf, Pb, Rb, Sc, Sr, Sm, Ta, Tb, Th, Eu, Lu, Zr, U, Dy, Er	0,05
F, V, Cr	0,075
Mn, Fe _{обм} , FeO, Ti, Mg, Ca, Co, Ge, Ga, Mo, Sn, Zn, As, Sb, W, Ag	0,10
Al, Li	0,15
FeO, Si, Na, K, S _{обм}	0,20
ППП	1,0

УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ: Материал стандартного образца можно транспортировать любыми видами транспорта при условии сохранности герметичности упаковки. После вскрытия стандартный образец должен храниться в герметичной таре, предохраняющей от воздействия химических веществ и влаги, при температуре 20-25°С и относительной влажности не более 80 %.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ: Порошковый материал СО не содержит вредных компонентов, требования безопасности при работе с ним должны соответствовать инструкциям по технике безопасности при работе с порошкообразными веществами, разработанным в аналитических лабораториях, использующих данный СО.

КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ: В комплект, поставляемый потребителю, предоставляется экземпляр стандартного образца, упакованный в герметично закрывающуюся полиэтиленовую банку емкостью 70 или 100 см³ и весом 50 или 100 г с наклеенной этикеткой; копия на свидетельство о продлении срока годности данного СО с описанием типа; паспорт и этикетка, оформленные согласно ГОСТ Р 8.691-2010 «Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток».

ДАТА ВЫПУСКА: экземпляры с № 1 по № 1200, 20.02.2005 г.

Свидетельство об утверждении типа стандартного образца № 1195 выдано 04.12.2009 г., действительно бессрочно.

Ответственный за выпуск СО

Васильева И.Е.

Директор ИГХ СО РАН

Перепелов А.Б.



Стандартизованные методы химического анализа вольфрамовых концентратов и их недостатки

Метод	Аналит
ГОСТ 11884.1-78. Концентрат вольфрамовый. Методы определения вольфрама	W
ГОСТ 11884.2-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения закиси марганца	Mn
ГОСТ 11884.3-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения двуокиси кремния	Si
ГОСТ 11884.4-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения фосфора	P
ГОСТ 11884.5-78. Концентрат вольфрамовый. Методы определения серы	Si
ГОСТ 11884.6-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения мышьяка	As
ГОСТ 11884.7-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения олова	Sn
ГОСТ 11884.8-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения меди	Cu
ГОСТ 11884.9-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения молибдена	Mo
ГОСТ 11884.10-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения кальция	Ca
ГОСТ 11884.11-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения свинца	Pb
ГОСТ 11884.12-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения сурьмы	Sb
ГОСТ 11884.13-78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения висмута	Bi
ГОСТ 11884.14-78. Концентрат вольфрамовый. Атомно-абсорбционный метод определения меди и свинца	Cu, Pb
ГОСТ 11884.15-82. Концентрат вольфрамовый. Общие требования к методам спектрального анализа	
ГОСТ 11884.16-82. Концентрат вольфрамовый. Спектральный метод определения закиси марганца	Mn
ГОСТ 11884.17-82. Концентрат вольфрамовый. Спектральный метод определения окиси кальция	Ca

1. **Низкая информативность.** Методы одноэлементные.
2. **Низкая производительность** при большом количестве квалифицированного и опытного персонала.
3. Широкий список химреактивов, в том числе **высокотоксичных**. Большой расход.
4. **Недостаточные чувствительность** и показатели точности для некоторых элементов.

Вывод. Необходимо заменить **одноэлементные** и морально устаревшие **методы анализа и способы подготовки** вольфрамовых концентратов **на современные многоэлементные методы анализа и способы**. Это позволит увеличить производительность труда в лабораториях, уменьшить трудозатраты и расход реактивов, уменьшить воздействие вредных веществ на персонал, повысить информативность анализа.

Для аттестации вольфрамитового концентрата использованы многоэлементные методы анализа: АЭС-ИСП, МС-ИСП, АЭС-ДР, РФС

Страница 1
всего страниц 5

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН),
г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, 664033, тел./факс: (3952) 42-66-00; web: www.igc.irk.ru



ПАСПОРТ стандартного образца утвержденного типа ГСО 11541-2020

НАИМЕНОВАНИЕ: Стандартный образец состава концентрата вольфрамитогубернитового (твердосплавного) – КВГ(Т).

НАЗНАЧЕНИЕ: Стандартный образец предназначен для метрологической аттестации методик химического анализа, градуировки средств измерений и контроля точности результатов химического анализа при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках градуировки соответствующих средств измерений.

Области, где преимущественно надлежит применять стандартный образец: горнодобывающая, металлургическая, химическая промышленность, природопользование, научные исследования.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ:

Аттестованная характеристика – массовая доля элемента (в расчете на материал, высушенный при 105 °С), %.

Таблица 1. Аттестованные метрологические характеристики

Элемент	Аттестованное значение	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при P=0.95 (±Δ) %	Методы измерений, примененные при определении метрологических характеристик	Число лабораторий / наборов данных
W	46.15	0.62	Г, АЭС, МС-ИСП, РФС, СФ	10 / 11
Al	0.72	0.07	АЭС, ААС, РФС, СФ	8 / 10
Ca	1.83	0.12	ААС, АЭС, Т	7 / 10
S	0.167	0.020	АЭС, Г, ИКС, РФС, Т	10 / 12
Si	2.03	0.09	АЭС, РФС, СФ	9 / 9
		млн ⁻¹ (г/т)		
Ag	7.59	0.76	ААС, АЭС, МС-ИСП	7 / 8
Cu	55	5	ААС, АЭС, МС-ИСП, РФС	11 / 14
Mo	23	5	АЭС, МС-ИСП, РФС, СФ	7 / 10
Pb	754	66	ААС, АЭС, МС-ИСП, РФС	10 / 14
Sn	307	89	АЭС, МС-ИСП, РФС	4 / 8

Методы измерений: ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия; АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия; Г – гравиметрия; ИКС – инфракрасная спектрометрия; МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; РФС – рентгенофлуоресцентная спектрометрия; СФ – спектрофотометрия; Т – титриметрия.



СРОК ГОДНОСТИ ЭКЗЕМПЛЯРА СО: 20 лет.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ:

Описание: Материал стандартного образца КВГ(Т) получен при обогащении вольфрамовых руд России; представляет собой порошок темного серого цвета с размерами частиц преимущественно менее 0,08 мм; расфасован по 30 и 50 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки объемом 30 и 50 см³.

Масса наименьшей представительной пробы – 0,100 г.

Способ определения метрологических характеристик: Аттестованные значения и погрешности аттестованных значений СО установлены методом межлабораторной аттестации в лабораториях 13 организаций с применением 9 методов (70 методик) измерений, основанных на разных физических и химических принципах.

Утверждение о прослеживаемости: Прослеживаемость результатов измерений, полученных в рамках межлабораторной аттестации, к единице СИ реализуется посредством участия компетентных, в том числе аккредитованных на соответствие ГОСТ ИСО/МЭК 17025 испытательных лабораторий, использующих при проведении измерений поверенные средства измерений в соответствии с действующими в Российской Федерации поверочными схемами. Для контроля точности результатов измерений применялись утвержденные типы стандартных образцов.

Таблица 2. Рекомендуемые характеристики – массовые доли элементов (в расчете на материал, высушенный при 105 °С) и методы измерений

Элемент	Рекомендуемое значение	Границы абсолютной погрешности ориентировочного значения при P=0.95 (±Δ) %	Методы измерений, примененные при определении метрологических характеристик	Число лабораторий / наборов данных
F	0.311	0.010	АЭС, П	2 / 2
Fe	7.5	0.6	ААС, АЭС, РФС, СФ	6 / 9
Mn	11.7	0.4	ААС, АЭС, МС-ИСП, РФС, СФ	11 / 11
Ti	3.9	0.4	АЭС, МС-ИСП, РФС, СФ	9 / 9
		млн ⁻¹ (г/т)		
As	4.5	1.4	АЭС, МС-ИСП, СФ	5 / 5
Bi	73	19	ААС, АЭС, МС-ИСП, СФ	6 / 7
Cd	4.0	0.8	ААС, АЭС, МС-ИСП	6 / 7
Sc	73	11	АЭС, МС-ИСП	4 / 4
V	202	9	АЭС, МС-ИСП, СФ	7 / 7
Y	28	4	АЭС, МС-ИСП	5 / 5
Zn	206	26	ААС, АЭС, МС-ИСП	5 / 7

Методы измерений: Обозначения такие же, как в табл. 1. П – потенциометрия.

Таблица 3. Информационные характеристики (медиана) – массовые доли элементов (в расчете на материал, высушенный при 105 °С) и методы измерений

Компонент/элемент	Информационное значение %	Примененные методы измерений	Число лабораторий
H ₂ O ⁻	0.17	Г	2 / 2
H ₂ O ⁺	0.47	Г	1
Mg	0.16	АЭС	2 / 3

Компонент/элемент	Информационное значение млн ⁻¹ (г/т)	Примененные методы измерений	Число лабораторий
Au	22	ПрГ, ААС, МС-ИСП	4
Be	11	АЭС, МС-ИСП	3
Co	15	ААС, АЭС, МС-ИСП	3
Cr	63	АЭС, ААС, МС-ИСП	3
Nb	360	АЭС, МС-ИСП	4
P	< 120	АЭС, РСФ	4
Sb	< 10	ААС, АЭС, РФА, МС-ИСП	5
U	14	МС-ИСП	3
Zr	220	АЭС, МС-ИСП	3

Методы измерений: Обозначения такие же, как в табл. 1. ПрГ – пробырно-гравиметрический метод.

Для характеристики вольфрамитового концентрата использованы многоэлементные методы анализа: АЭС-ИСП, АЭС-ДР, РФА, МС-ИСП

АЭС-ИСП и МС-ИСП нельзя считать эталонными !!!

Таблица 4. Минеральный состав материала (массовые доли минералов, %)

Минерал		C _{min} – C _{max}
Вольфрамит	Вольфрамит	75.2-87.4
	Гюбнерит	
	Ферберит	
Шеелит	Шеелит	6.5-8.3
Ильменит	Ильменит	3.2-8.4
	Мангано-ильменит	
Гематит	Магнетит	0.1-4.8
	Титано-магнетит	
Силикаты	Кварц	1.2-4.7
	Анортит	1.0-1.8
	Биотит	~2
Аксессуары	Пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, молибденит, флюорит, циркон	< 0.1-0.3

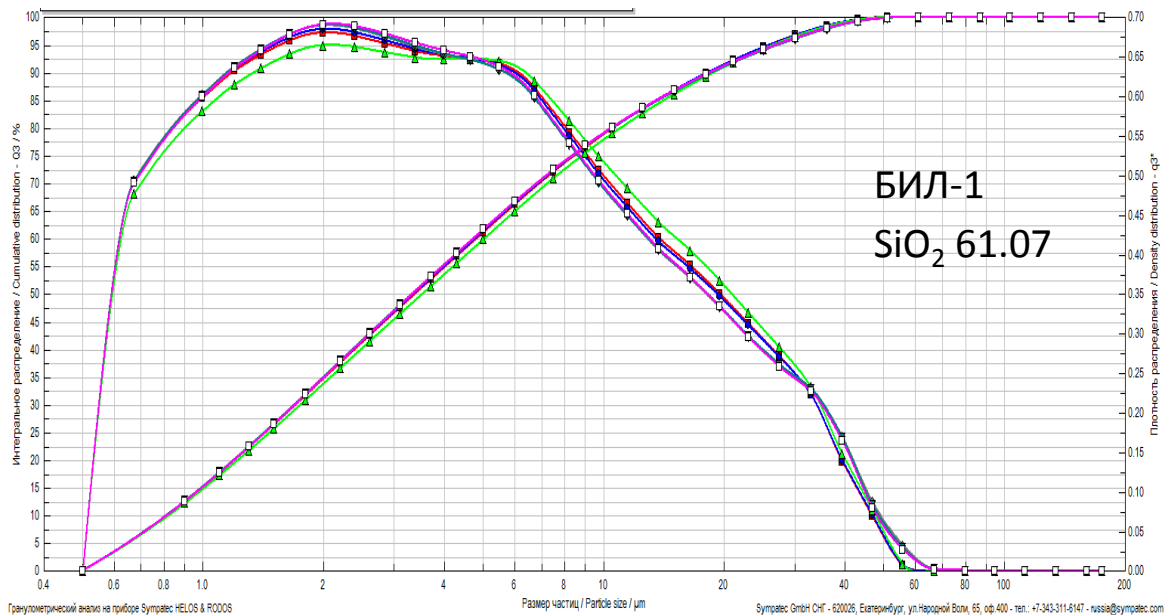
Для характеристики вольфрамитового концентрата приведены данные минерального и гранулометрического составов.

Это не аттестованные данные !!! Они не предназначены для калибровки и градуировки приборов!!!

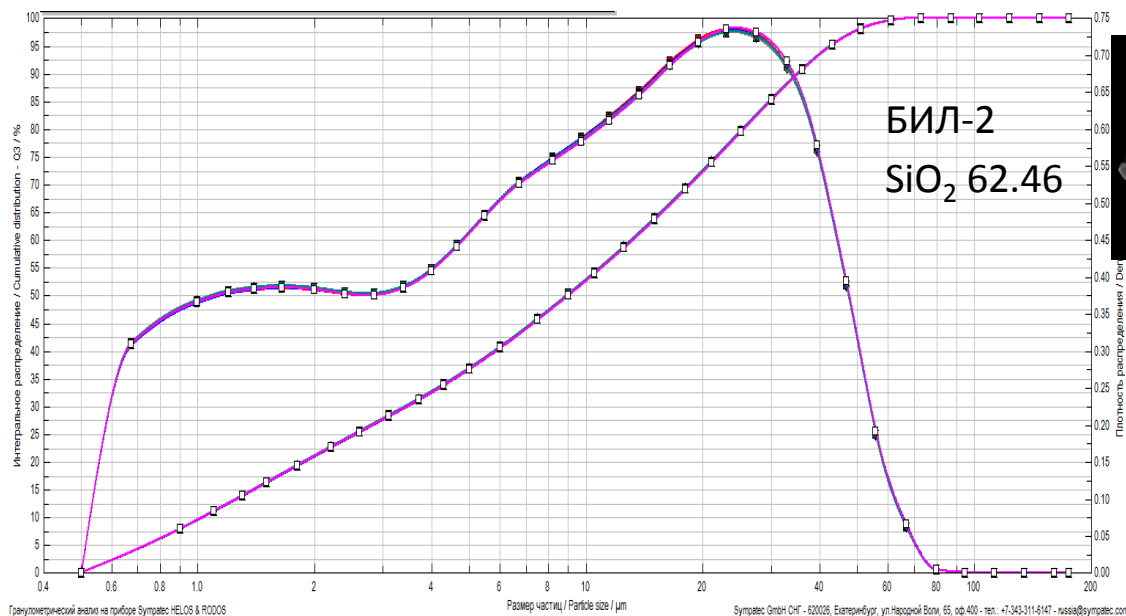
Таблица 5. Гранулометрический состав материала (массовые доли фракций, %)

Фракция, мкм	< 10	> 10-25	> 25-40	> 40-63	> 63-80	> 80-100	> 100-125
Массовая доля, %	78.56	12.33	4.91	3.14	0.77	0.027	0.010

Элементный, минеральный и гранулометрический составы донных отложений оз. Байкал



Фракция, мкм	БИЛ-1	БИЛ-2
	Массовая доля (%)	
-80 ...+71	0.4	0.38
-71 ...+63	0.5	0.47
-63 ...+50	1.5	1.65
-50 ...+45	0.8	1.27
-45 ...+40	0.2	0.74
-40 ...+36	1.3	2.19
-36 ...+25	3.0	9.52
-25	92.3	83.78



Методы анализа. Развитие методов анализа и представительные навески ГСО

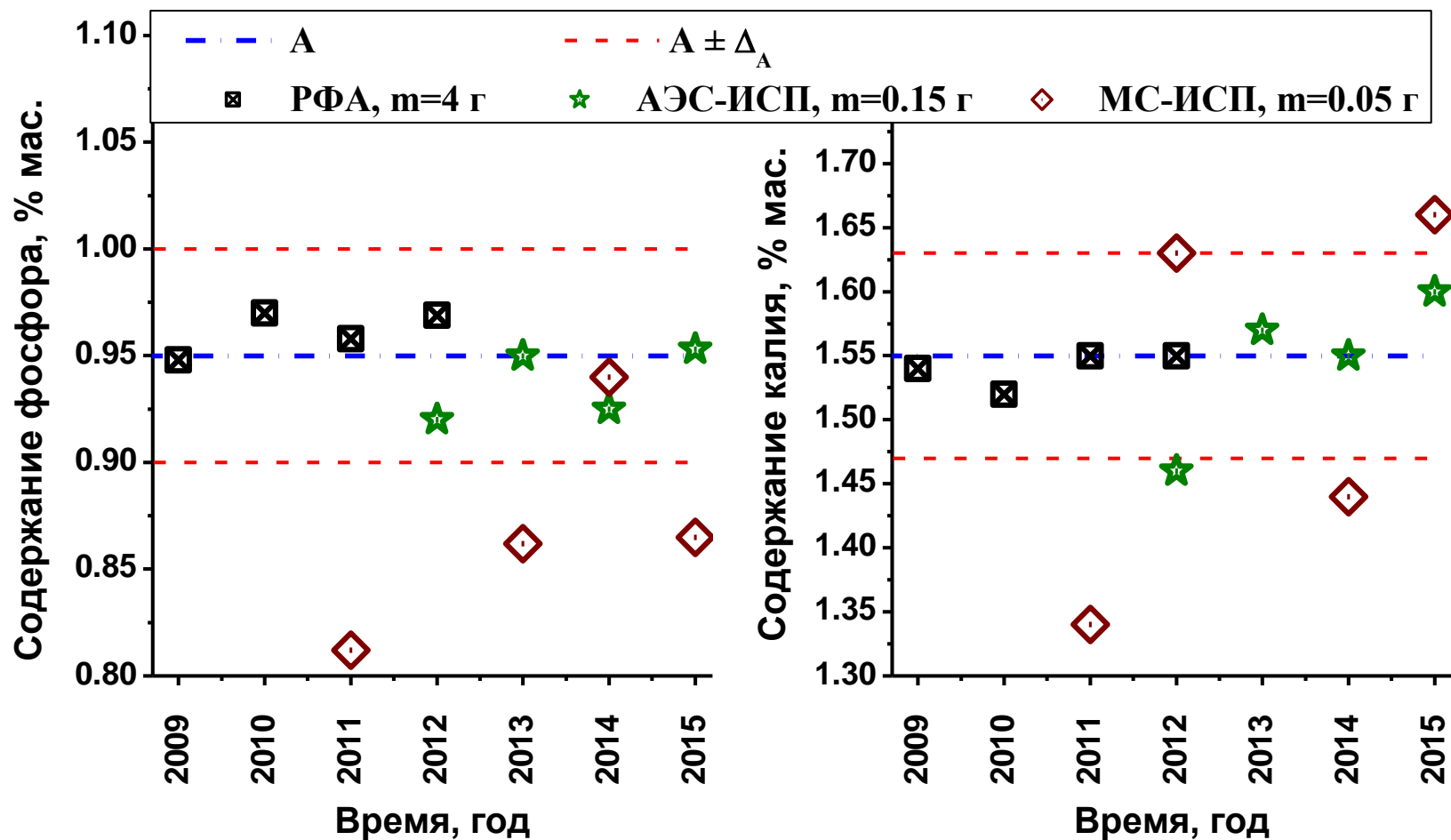
Element	SCHS-1			BIL-1			ZUA-1			
	Certified	1	2	Certified	1	2	Certified	1	2	
Si	wt %	28.58	0.4	0.4	28.52	0.35	0.32	27.4	0.24	0.26
Al		8.89	0.26	0.15	7.18	0.22	0.12	14.32	0.32	0.33
Mg		1.6	0.3	0.1	1.2	0.22	0.21	0.89	0.53	0.51
Ca		0.81	0.2	0.1	1.32	0.13	0.13	3.48	0.32	n.d.
Fe		3.9	0.6	0.1	4.91	0.13	0.1	3.84	0.32	0.12
Ba	mg/kg	720	0.1	0.1	710	0.22	0.12	280	0.53	0.15
P		375	0.3	0.075	1500	0.07	0.075	279	0.56	0.075
B		103	0.4	0.075	34	0.35	0.075	440	n.d.	0.075
Mn		441	0.2	0.1	3100	0.22	0.1	460	0.32	0.075
Ti		5460	0.1	0.1	4140	0.07	0.075	3600	0.32	0.1
Ni		39	0.06	0.1	54	0.07	0.075	66	0.32	0.075
Co		13	0.1	0.1	18	0.26	0.075	25	0.24	0.1
V		145	0.3	0.075	110	0.4	0.075	145	0.4	0.075
Cr		128	0.4	0.1	66	0.6	0.05	99	0.57	0.075
Mo		1.7	0.4	0.1	2.9	0.4	0.075	7.4	0.57	0.15
Sn		2.2	0.1	0.1	3.2	0.35	0.075	176	0.24	0.075
Pb		8.2	0.3	0.1	21	0.49	0.075	11	0.4	0.1
Cu		34	0.1	0.1	52	0.15	0.075	35	0.57	0.15
Zn		96	0.06	0.1	96	0.13	0.05	77	0.32	0.075
Ag		0.1	0.4	0.1	0.17	n.d.	0.075	0.1	n.d.	0.075
As	40	0.5	0.075	18	0.26	0.075	9	n.d.	0.075	
Zr	176	0.2	0.1	156	0.38	0.1	330	0.36	0.075	
Nb	11	0.1	0.075	12	0.35	0.075	34	0.6	0.1	

1 – Расчет представительной навески по данным методов рентгеноспектрального, атомно-эмиссионного и химических методов анализа (паспорт)

2 – Расчет представительной навески по данным методики дуговой АЭС (способ вдвигания-просыпки: Поток+ДФС-458+МАЭС+Атом)

Аналитические методы и представительная навеска.

Повторяемость во времени результатов определения содержания фосфора и калия в ГСО 9055-2008 БОк-2 разными аналитическими методами относительно аттестованных величин $P = 0,95 \pm 0,05$; $K = 1,55 \pm 0,08$



Нормативные требования к содержаниям токсичных элементов в пищевых продуктах, лекарственном растительном сырье и препаратах на его основе

Уровни безопасных содержаний токсичных элементов законодательно регулируются международными и национальными нормативными документами. Всемирная организация здравоохранения – ВОЗ установила ПДК некоторых токсичных элементов в лекарственном растительном сырье **Cd – 0.3, As – 1.0 и Pb – 10 мг/кг!**

В соответствии с требованиями безопасности, принятыми в Российской Федерации, Государственные фармакопеи XIII и XIV изданий и «Гигиенические требования...» в ЛРС и препаратах на его основе указывают, что ПДК четырех химических элементов, так называемых «тяжелых металлов» и мышьяка, не должны превышать (мг/кг):

Pb – 6.0, Cd – 1.0, Hg – 0.1 и As – 0.5.

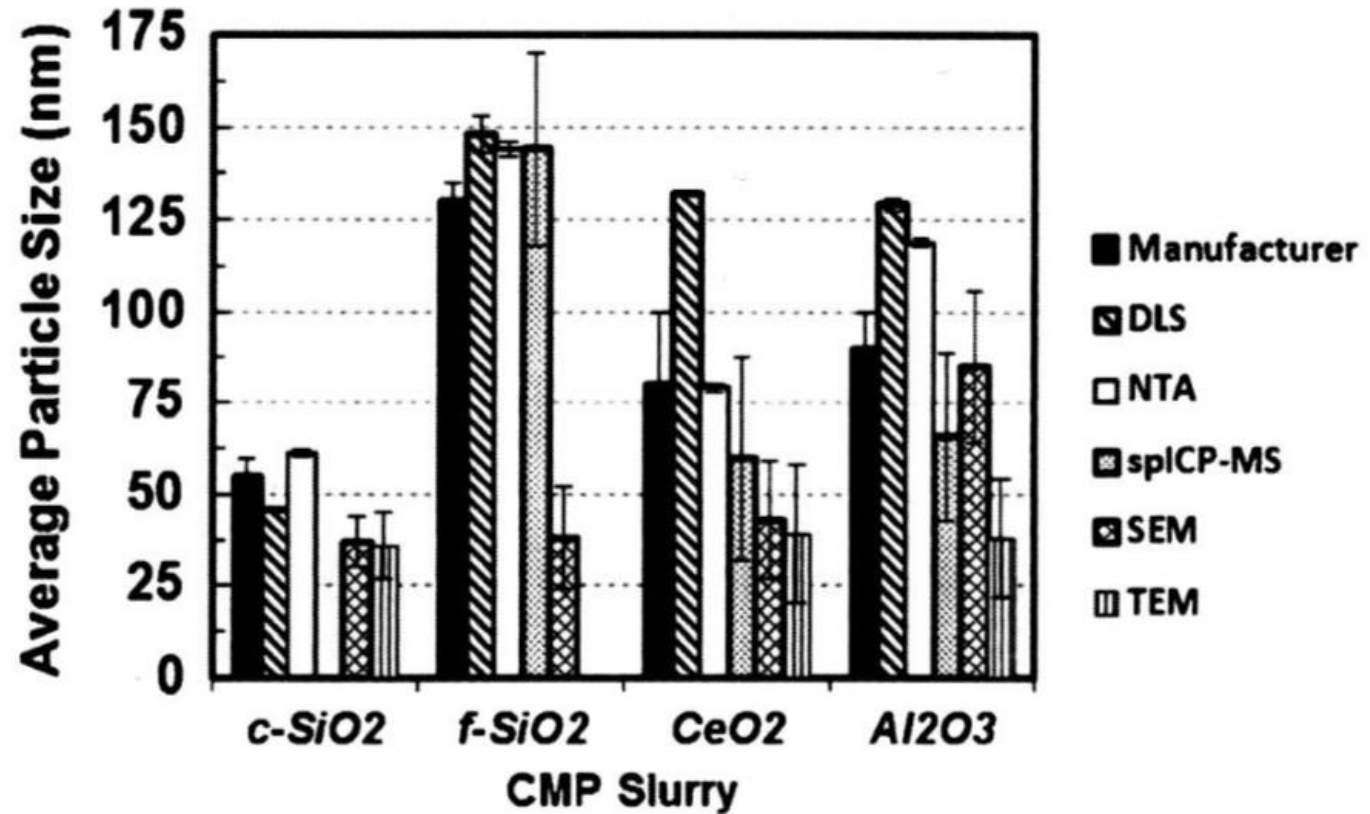
Популярность лекарственных растений в мире увеличивается. Но экологические проблемы в отдельных регионах, где они выращиваются, вызывают серьезную озабоченность международных организаций к качеству и безопасности лекарственного сырья, т.к. при регулярном использовании лекарств традиционной тибетской и индийской медицины известны случаи отравления из-за присутствия в них высоких содержаний токсичных элементов. В связи этим современные требования к содержанию элементных примесей ужесточаются, и Фармакопеи разных стран регулярно пересматривают и вносят в них новые статьи/главы.

Фармакопеи США и Европейского союза с 2018 и 2019 гг. - нормирование 24-х элементов:

Cd, Pb, As, Hg, Co, V, Ni, Tl, Au, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Se, Ag, Pt, Li, Sb, Ba, Mo, Cu, Sn и Cr.

Государственная фармакопея РФ не обеспечена методиками анализа на этот список элементов.

Сравнение средних размеров частиц, определенных различными методами*



Manufacturer – паспорт продукта, **DLS** – dynamic light scattering (динамическое светорассеяние), **NTA** – nanotracking analysis (анализ отслеживания наночастиц по следу), **spiCP-MS** – single particle ICP-MS (МС-ИСП отдельных частиц), **SEM** – scanning electron microscopy (сканирующая электронная микроскопия), **TEM** – tunnel electron microscopy (туннельная электронная микроскопия)

*Montano M.D., Olesik J.W., Barber A.G., Challis K., Ranville J.F. Single Particle ICP-MS: Advances toward routine analysis of nanomaterials // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2016. 408:5053-5074

$A \pm \Delta A$ – аттестованная характеристика (числовая) содержит свернутую обобщенную качественную (нечисловую) и количественную (числовую) информацию о всём разнообразии форм присутствия одного аналита в ансамбле аналитов материала СО.



При использовании одномерных градуировок **адекватность СО и проб** можно достичь, если перечисленные качественные (нечисловые и числовые) классификационные признаки близки.

Многомерные градуировочные модели, используемые в прямых методах анализа, способны эту латентную информацию в значительной мере учитывать и декодировать.

Вместо заключения.

- Сегодня **химический анализ** - это «экспериментальное получение информации о химическом составе и строении веществ и материалов (или вообще материальных объектов), а также о идентификации объектов»*.
- Современные научные и промышленные технологии химического анализа (методики анализа) – это сфера применения искусственного интеллекта, для обучения которого необходимы такие инструменты **как многоэлементные и многопараметрические ССО**.
- В настоящее время следует признать **недостаточное обеспечение** потребности в материальных моделях природных и техногенных сред – матричных ССО , и подходов к их созданию, чтобы развивать **современные инструментальные аналитические методы и технологии** их реализации.
- Нужны **плановые мероприятия** (системный подход) для решения проблем разработки и аттестации таких СО с научно-методической и финансовой точек зрения.

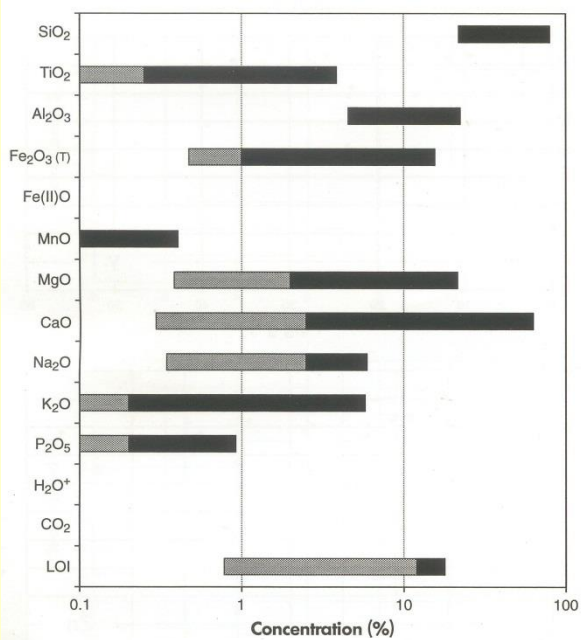
*Золотов Ю.А. Эволюция методов химического анализа // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 2. С 140-147.

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!

Лаборатории, выполнившие анализ 4-х геостандартов ИГЕМ АН СССР в 1965 г.

Вид анализа	Число лабораторий по видам анализа	Подчинение лабораторий	
		Производственные геологические организации	НИИ Министерства геологии, Академии наук, университетов и др.
Силикатный анализ породообразующих компонентов:	35	16	19
химический	29	16	13
атомно-эмиссионный	6	0	6
Количественный анализ микроэлементов:	66	28	38
химический	29	15	14
атомно-эмиссионный	37	13	24
Полуколичественный дуговой атомно-эмиссионный анализ микроэлементов	42	18	24
ВСЕГО ЛАБОРАТОРИЙ	84	35	49
химический	34	17	17
атомно-эмиссионный	50	18	32

- Установлены содержания 15 макро- и около 40 микроэлементов.
- Было показано, что существовавшие на тот момент аналитические методики определения содержаний **гигроскопической и кристаллизационной воды, потерь после прокаливания, CO₂, хлора и серы** не обеспечивали необходимый уровень точности результатов.
- Существенные межметодные погрешности были получены при определении **кремния и фосфора**.
- Отсутствовали методики количественного определения в горных породах **Ag, В, Ва, Ge, Hf, Мо, W, Sc, Sn, Та, Тl, РЗЭ, ЭПГ** и других следовых элементов.
- Точность количественных и полуколичественных атомно-эмиссионных и химических результатов определения микроэлементов соответствовала 48 ± 12 и 59 ± 3 % отн. для 95% доверительной вероятности.



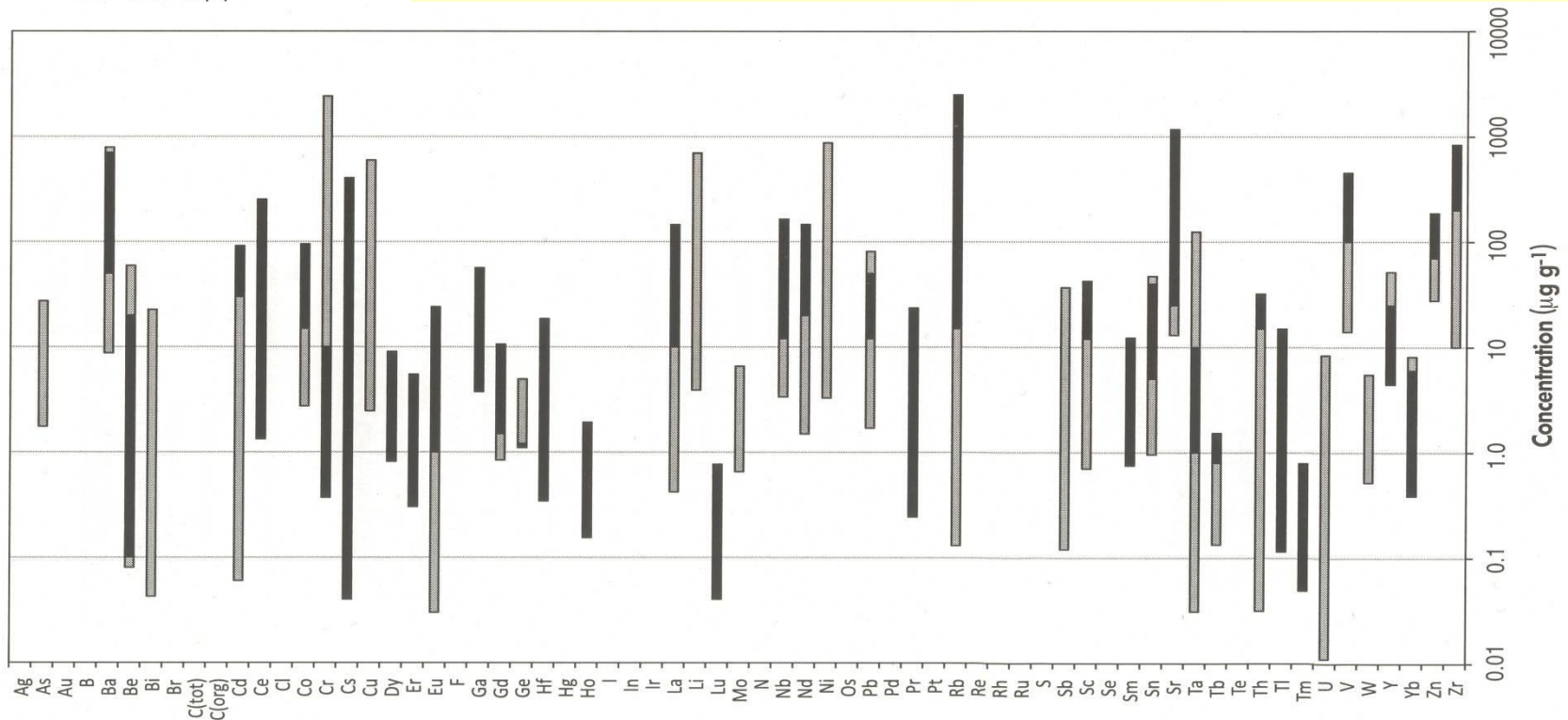
- *Potts Ph.J., Webb P.C., Thompson M. An assessment of performance in the routine analysis of silicate rocks based on an analysis of data submitted to the GeoPT proficiency testing programme for geochemical laboratories (2001-2011) // Geostandards and Geoanalytical Research, 2013. V. 37. No. 3. P. 403-416.*

Оценка качества результатов анализа силикатных горных пород основана на обработке данных, полученных в ходе проведения 21 раунда Программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (I)GeoPT в 2001-2011 годах с числом лабораторий-участников от 68 до 88.

$z \leq \pm 2$ – результат считается удовлетворительным (чёрная заливка);

$\pm 2 < z \leq \pm 3$ – качество измерений вызывает сомнения (серая заливка);

$z \geq \pm 3$ – результат неудовлетворительный (метки отсутствуют).



Классификация элементов в соответствии с качеством их определения в силикатных горных породах по требованиям программы GeoPT (2001-2011 гг.)

Критерий качества	Элемент (компонент)	Число
Элементы (компоненты), для которых анализ является удовлетворительным в полном диапазоне концентраций	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MnO, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Hf, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, U, Y, Yb, Zn	22
Элементы (компоненты), для которых анализ при низкой / высокой концентрациях является неудовлетворительным	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ (total), MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ba, Be, Cd, Ce, Co, Gd, La, Li, Nb, Rb, Sb, Sc, Sn, Ta, Th, V, Zr	24
Элементы (компоненты), которые определяются рутинными методиками, но их анализ является неудовлетворительным на полном диапазоне концентраций	LOI, As, Bi, Cr, Cu, Ge, Mo, Ni, Pb, W	10
Элементы (компоненты), которые не определяются рутинным анализом и для которых оценивание не представляется возможным	Fe(II)O, H ₂ O ⁺ , CO ₂ , Ag, Au, B, Br, Cl, F, Hg, I, In, Ir, N, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, S, Se, Te	23

- Potts Ph.J., Webb P.C., Thompson M. An assessment of performance in the routine analysis of silicate rocks based on an analysis of data submitted to the GeoPT proficiency testing programme for geochemical laboratories (2001-2011) // Geostandards and Geoanalytical Research, 2013. V. 37. No. 3. P. 403-416.