

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-125-131>

УДК: 543.621

ИЗУЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, АТТЕСТОВАННЫХ НА СОДЕРЖАНИЕ Au И Ag, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

С. Г. Ленник*, И. Ю. Силачев, К. А. Бедельбекова, Е. К. Соколенко, С. К. Ыдырышева

РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

* Email для контактов: lennik_s@inp.kz

В статье представлены результаты исследования содержания и распределения Au и Ag в стандартных образцах (СО) ряда производителей (Австралия, Республика Казахстан, Российская Федерация, др.). Исследования выполнены методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на Au и Ag по множественным параллельным малым навескам (масса 100 мг). Кроме того, методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на энергодисперсионном спектрометре изучено содержание Ag в больших (7–10 г) навесках.

Приведены результаты статистической обработки параллельных измерений, изучена сходимость результатов по 100 мг навескам отдельно по каждому определяемому элементу. Выполнено сравнение используемых инструментальных методов для определения Ag. Приведен контроль качества для каждого метода.

Определены границы применения данных СО для использования в методе ИНАА.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, стандартные образцы элементного состава, золото, серебро, ядерный реактор.

ВВЕДЕНИЕ

Определение благородных металлов Au и Ag является важной научно-практической задачей в геологической отрасли [1–4]. Одним из наиболее надежных методов является инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), позволяющий определять микросодержания Au с пределом обнаружения на уровне 0,001 мкг/г [5–7].

При проведении инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) относительным методом исследуемые образцы облучаются одновременно со стандартными образцами (СО) и расчет содержания элементов в исследуемых образцах проводится путем сравнения наведенной активности радионуклидов в исследуемых образцах с активностями этих же радионуклидов в СО. Массы навесок исследуемых проб почвы (руды) обычно составляют 100 мг. При таких малых массах навесок возникает вопрос представительности. Представительной, иначе говоря, аналитической навеской называется количество вещества, взятое для проведения анализа, действительно отражающее средний состав анализируемых материалов. Таким образом, к используемым стандартным образцам предъявляются строгие требования по представительности навески по всем определяемым элементам.

В последнее время на рынке стандартных образцов появился широкий спектр СО OREAS, аттестованных, в том числе, на содержания благородных металлов. Производителем Ore Research & Exploration Pty Ltd (ORE), Австралия указано, что «Эталонные материалы OREAS предназначены для обеспечения недорогого метода оценки и повышения качества анализа геологических проб. Аналитику они предоставляют эффективные средства калибровки аналитического оборудования, оценки новых методов и регу-

лярного мониторинга внутренних процедур» [8–9]. В паспортах этих СО указаны сертифицированные (рекомендованные) значения содержаний для отдельных методов предварительной химической подготовки проб, использующих навески от 10 до 50 г. Результаты определения Au и Ag приводятся для таких методов пробоподготовки как тигельная плавка (Fire Assay), разложение царской водкой (Aqua Regia Digestion), выщелачивание цианидом натрия (Cyanide Leach), мультикислотное разложение (4-Acid Digestion). Для Ag в качестве информационных значений (Indicative Values) без указания погрешностей приводятся результаты методами ИСП-МС с лазерной абляцией (Laser Ablation ICP-MS), боратная / пероксидная плавка с окончанием ИСП-МС (Borate / Peroxide Fusion ICP). В паспортах предупреждается, что «пределы допуска», указанные в таблице сертифицированных значений, относятся только к однородности СО и не должны использоваться в качестве контрольных пределов для лабораторных показателей». Для подтверждения высокого уровня однородности Au в золотосодержащих образцах OREAS Производитель приводит данные подвыборки 20 навесок массой 85 мг, проанализированных методом ИНАА, пересчитывая результат на навеску в 30 г. По содержанию Ag такие данные не приводятся. Различие в метрологических подходах к паспортизации СО в Ore Research & Exploration Pty Ltd. и принятом на постсоветском пространстве, а также способах пробоподготовки, отличных от инструментальных, явилось поводом для тщательного исследования сходимости результатов определения массовых долей элементов в данных образцах.

Для золотосодержащих стандартных образцов (как отечественного, так и из ближнего зарубежья) в паспортах указаны значения представительной наве-

ски для определения Au и Ag, составляющие несколько грамм. На некоторые из используемых СО оригинальные паспорта утеряны. Данные их элементного состава известны из периодически обновляющегося Отраслевого реестра стандартных образцов Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС») [10], где приводятся значения аттестованных содержаний без указания погрешностей и масс представительной навески.

Таким образом, были определены имеющиеся в наличии СО, для которых необходимо провести исследование сходимости результатов анализа малых навесок и определить границы применимости с целью их дальнейшего использования в ИНАА с относительным методом стандартизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны стандартные образцы различного происхождения и сроков изготовления с аттестованными содержаниями Au и Ag: руда золотосодержащая из черносланцевых толщ ОСО 165-89 (Госкомитет, Киргизия); руда золотосодержащая ГСО 6585-93, руда полиметаллическая ГСО 8079-94, руда скарновая медная МСО 1699:2010 и полиметаллическая руда МСО 2088:2017 (ТОО Центргеоаналит РК); концентрат никелевый КН-1 ГСО 1702-86 (ИЦ МТиС ОАО «Сибцветметни-ипроект», РФ); руда колчеданно-медно-цинковая РАС-5 (ЦЛ ПГО «Вост.-Казахстанское»); OREAS 255b, OREAS 505, OREAS 506, OREAS 600b, OREAS 607b, OREAS 630b; горная масса золоторудного тела СлГ-1 ГСО 8550-14 и золотосодержащая руда СЗР-4 ГСО 8816-2006 (Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Иркутск, РФ); медно-цинковая сульфидная руда РУС-4 ГСО 794-76 (ЦЛ ПГО «Урал-геология», пос. Полевский, СССР).

Определение Au и Ag выполнено методом ИНАА с использованием исследовательского ядерного реактора ВВР-К (Алматы, РК). Облучение проводилось в вертикальном периферическом канале 10-6 с плотностью потока тепловых нейтронов $8,09 \cdot 10^{13} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [11–12]. Из каждого исследуемого стандартного образца отбирались 100 мг навески, запаивались в двойные полиэтиленовые пакеты, распределялись партиями по фасовкам таким образом, чтобы в каждой фасовке было по несколько навесок из разных образцов. Время облучения фасовок составляло 90 минут, время «охлаждения» для определения Au – 8 суток, для определения Ag – 21сутки. Для регистрации спектров наведенной активности применялся гамма-спектрометр с полупроводниковым детектором коаксиального типа из особо чистого германия Ortec GEM40P4-83 (разрешение для гамма-линии ^{60}Co с энергией 1332,5 кэВ составляет 1,85 кэВ, относительная эффективность 40%), оснащенный устройством автоматической смены образцов. Хранилище (барабан для установки контейнеров с облучен-

ными образцами) данного устройства рассчитано на 45 образцов, это определяет количество навесок, облучаемых в одной фасовке. Обработка спектров проводилась с использованием программного обеспечения Genie-2000. Для построения градуировочных зависимостей по энергии и эффективности регистрации использовался набор ОСГИ (производитель АО Ритверц, С.-Петербург, Россия). Расчет содержаний выполнен относительным методом. Для расчета содержания Au использован стандартный образец СЗР-4, для которого аттестованное значение массовой доли Au составляет $2,13 \pm 0,05$ мкг/г; указанная в паспорте масса представительной навески – 0,1 г. Определение Au в этом СО по параллельным малым навескам (количество 12 штук, масса по 100 мг) показало, что относительное стандартное отклонение от среднего значения составляет 6,7%. Для расчета содержания Ag использован стандартный образец почвы 2710A (NIST) аттестованный методом ИНАА с привлечением ряда международных лабораторий: значение Ag указано 40 мкг/г, масса представительной навески 0,25 г. Исследования на сходимость результатов определения серебра методом ИНАА проведены в два этапа: 1) проверка на точность по отношению к эталону 2710A NIST, здесь исследуемые СО облучались по три параллельных навески в одной фасовке с 2710A; 2) проверка на воспроизводимость по множественным параллельным навескам в разных фасовках. На этом этапе эталоном для расчета массовых долей серебра выступает образец, наиболее близкий по точности к 2710A.

Кроме ИНАА, определение Ag выполнено методом РФА на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре с полупроводниковым детектором РЛП-21 (ТОО «АспаГео», Алматы), предназначенном для определения элементного состава порошковых проб горных пород, руд, почвы и т.д. Измерения проводились в соответствии с разработанной производителем методикой выполнения измерений (МВИ), внесенной в реестр ГСИ РК под номером KZ.06.01.00421-2022, которая обеспечивает определение массовых долей Ag в диапазоне от 0,0002 до 70%. Масса навески для исследования методом РФА составляет 7–10 г, в зависимости от плотности исследуемого образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование на содержание золота

Результаты определения Au методом ИНАА представлены в таблице 1: указано N-количество проанализированных навесок, диапазон разброса от наименьшего C_{\min} до наибольшего C_{\max} значения, разброс по значениям в навесках в % от среднего значения рассчитан по формуле: $(C_{\max} - C_{\min})/C \cdot 100\%$. Для каждого образца, исследованного по множественным навескам 100 мг выполнен расчет среднего значения содержания элемента в образце C , стандартного отклонения (средней квадратичной погрешности СКО по N измерениям) – σ , доверительного

**ИЗУЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, АТТЕСТОВАННЫХ НА СОДЕРЖАНИЕ Au И Ag,
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ**

интервала для доверительной вероятности 95%. Для исследованных образцов значение доверительного интервала составляет от 38% до 55 % от величины стандартного отклонения.

Расчетное значение массовых долей, найденное путем многократных измерений величины, равно $C_{расч} = C \pm \Delta(C)$. Погрешность определения среднего арифметического ряда измерений рассчитана по формуле: $\Delta(C) = 3\sigma/\sqrt{N}$ [13]. Сравнение значения $C_{расч} = C \pm \Delta(C)$ с паспортными значениями выполнено путем расчета нормированного критерия E_n [14]. Значение E_n , удовлетворяющее неравенству $|E_n| < 1$, обеспечивает объективное свидетельство того, что оценка неопределенности соответствует установленной расширенной неопределенности по JCGM GUM-1:2023 [15]. Для образцов OREAS использованы паспортные значения, полученные способом пробоподготовки – пробирной плавки на свинцовый королек (Pb Fire Assay). В качестве погрешности из паспорта использовано значение 2SD, соответствующее доверительной вероятности 95%.

Для ГСО 165-89, всех СО OREAS, ГСО 6585-93 и СЗР-4 (ГСО 8816-2006) значения нормированного критерия находятся в рекомендуемом диапазоне $-1 < E_n < 1$, а относительное расхождение между рассчитанным средним значением и аттестованным (паспортным) значением не превышает 5%.

Рассматривая диапазон наблюдаемых содержаний Au в исследованных навесках, заметим, что разница (разброс, как критерий сходимости между навесками) между наибольшим и наименьшим значением для ГСО 165-89, OREAS 255b, OREAS 506, OREAS 600b, OREAS 607b, OREAS 630b находится в диапа-

зоне от 16 до 21% от среднего значения в образце; для OREAS 505, ГСО 8816-2006, OREAS 907, OREAS 908 – в диапазоне от 25 до 31%; для ГСО 6585-93 достигает 46%. Таким образом, по результатам выполненных исследований, ГСО 165-89, OREAS 600b оказались наиболее подходящими на определение массовой доли Au методом ИНАА.

Для МСО 2088:2017 СО-90, РАС-5 СО 209-91, ГСО 8550-2004 и РУС-4 ГСО 794-76 значения нормированного критерия E_n не находятся в рекомендуемом диапазоне. Рассчитанные значения содержания Au ниже паспортных значений на 13% и более, что может быть связано с особенностями аттестации, истекшим сроком годности, нарушениями условий хранения. Разброс между наименьшим и наибольшим значением по исследуемым навескам для МСО 2088:2017 СО-90, РАС-5 СО 209-91 и ГСО 8550-2004 свидетельствует о неравномерности распределения Au в этих образцах и непригодности данных СО для ИНАА. В образцах КН-1 ГСО 1702-86, РАС-5 СО 209-91, ГСО 8550-2004 относительное расхождение между рассчитанным средним значением и аттестованным (паспортным) значением превышает 20%, разброс значений по навескам превышает 70%, что свидетельствует о неравномерности распределения Au в этих образцах и непригодности данных СО для ИНАА. Интересный результат получен для РУС-4 ГСО 794-76: расчетное среднее значение ниже паспортного на 25%, но при этом наблюдается хорошая сходимость по навескам: разница между наибольшим и наименьшим значением диапазона составляет 20%, относительно стандартное отклонение 6%. Данный СО может быть использован для лабораторного контроля стабильности результатов.

Таблица 1/ Результаты определения Au методом ИНАА (масса навесок 100 мг)

| Стандартный образец | N | Диапазон, мкг/г | | Разброс, % | Паспортное значение, мкг/г | Расчетное значение $C \pm \Delta(C)$, мкг/г | E_n | Относительное расхождение, % |
|------------------------|----|-----------------|------|---------------|----------------------------|--|-------|------------------------------|
| | | от | до | | | | | |
| ГСО 165-89 | 16 | 5,6 | 6,6 | 16 | 6,0 ± 0,5 | 6,25 ± 0,23 | -0,46 | -4,2 |
| МСО 1699:2010 СО 48-85 | 10 | 0,07 | 0,35 | 155 | не атт. | 0,18 ± 0,14 | — | — |
| КН-1 ГСО 1702-86 | 16 | 0,44 | 1,2 | 115 | 0,84 ± 0,09 | 0,67 ± 0,15 | 1,0 | 21 |
| МСО 2088: 2017 СО-90 | 13 | 1,6 | 2,2 | 32 | 2,09 ± 0,13 | 1,82 ± 0,13 | 1,5 | 13 |
| РАС-5 СО 209-91 | 15 | 0,51 | 0,98 | 67 | 0,98 ± 0,18 | 0,70 ± 0,10 | 1,4 | 29 |
| OREAS 255b | 11 | 4,0 | 4,8 | 19 | 4,16 ± 0,22 | 4,30 ± 0,21 | -0,47 | -3,4 |
| OREAS 505 | 10 | 0,48 | 0,65 | 31 | 0,555 ± 0,005 | 0,545 ± 0,056 | 0,18 | 0,91 |
| OREAS 506 | 19 | 0,33 | 0,41 | 20 | 0,364 ± 0,004 | 0,365 ± 0,018 | -0,05 | -0,27 |
| OREAS 600b | 18 | 0,19 | 0,22 | 15 | 0,204 ± 0,003 | 0,204 ± 0,016 | 0,00 | 0,00 |
| OREAS 607b | 19 | 0,66 | 0,79 | 18 | 0,696 ± 0,050 | 0,719 ± 0,023 | -0,42 | -3,3 |
| OREAS 630b | 13 | 0,34 | 0,42 | 21 | 0,358 ± 0,27 | 0,367 ± 0,018 | -0,03 | -2,5 |
| ГСО 6585-93 | 11 | 0,25 | 0,37 | 46 | 0,28 ± 0,04 | 0,277 ± 0,021 | 0,07 | 1,1 |
| ГСО 8550-2004 | 9 | 0,33 | 3,8 | 285 | 2,5 ± 0,3 | 1,22 ± 1,19 | 1,0 | 51 |
| СЗР-4 (ГСО 8816-2006) | 12 | 2,0 | 2,6 | 25 | 2,13 ± 0,05 | 2,18 ± 0,15 | -0,31 | -2,4 |
| OREAS 907 | 10 | 0,09 | 0,12 | 25 | 0,100 ± 0,001 | 0,105 ± 0,013 | -0,38 | -4,0 |
| OREAS 908 | 19 | 0,16 | 0,20 | 26 | 0,187 ± 0,002 | 0,179 ± 0,010 | 0,78 | 4,3 |
| РУС-4 ГСО 794-76 | 13 | 1,1 | 1,4 | 20 | 1,7 ± 0,2 | 1,28 ± 0,06 | 2,0 | 25 |

**ИЗУЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, АТТЕСТОВАННЫХ НА СОДЕРЖАНИЕ Au И Ag,
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ**

Исследование на содержание серебра

На первом этапе исследования, используя в качестве эталона СО 2710А, получены массовые доли серебра в исследуемых образцах и рассчитано C^* – среднее по трем навескам. В качестве эталона использован СО NIST 2710А. В таблице 2 приведены расчетные значения, СКО (выраженное в процентном отношении к среднему значению) и относительное расхождение между аттестованной и рассчитанной массовой долей серебра в образцах (точность). Для образцов OREAS использованы паспортные значения, полученные способом пробоподготовки – мультикислотное разложение (4-Acid Digestion). В качестве погрешности из паспорта использовано 2SD, соответствующее доверительной вероятности 95%.

Из таблицы 2 следует, что наименьшее относительное расхождение 0,2% соответствует OREAS 908; 1,9% – OREAS 506; но относительно СКО для них составляет 9% и 4,3%, соответственно. При этом, для СО OREAS 607b точность воспроизведения аттестованных значений составляет 2,7%, но СКО – 1,3% (наименьшее значение). По этой причине СО OREAS 607b будет использоваться в качестве эталона при дальнейших исследованиях.

На втором этапе исследована воспроизводимость (сходимость) значений массовых долей Ag по N параллельным навескам исследуемых СО в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные периоды исследования, разные операторы, разные навески одного образца). В качестве эталона использован СО OREAS 607b. Результаты представлены в таблице 3.

Получено, что значения нормированного критерия для КН-1 ГСО 1702-86, МСО 2088:2017 (СО-90), ГСО 8079-94 не находятся в диапазоне $-1 < E_n < 1$; относительное расхождение для этих образцов составляет 21%, 12% и 13%, соответственно. Далее эти образцы не рассматриваются для применения в качестве эталонов при проведении ИНАА относительным методом. Поскольку для МСО 2088:2017 (СО-90) разброс в диапазоне наблюдаемых содержаний Ag составляет 13% (лучший результат), то допустимо использовать данный СО для лабораторного контроля стабильности результатов. Остальные СО удовлетворяют требованиям $-1 < E_n < 1$ и относительное расхождение для них менее 10%. При этом, разброс значений массовых долей серебра по N навескам в условиях внутрилабораторной прецизионности только для РАС-5 ОСО 209-91, OREAS 600b, OREAS 660b и РУС-4 ГСО 794-76 не превышает 20%.

Таблица 2. Результаты определения массовых долей Ag методом ИНАА по трем 100 мг навескам (эталон 2710А, одинаковые условия облучения)

| Стандартный образец | Паспортное значение, мкг/г | C^* , мкг/г | Относительное СКО, % | Относительное расхождение, % |
|---------------------------|----------------------------|---------------|----------------------|------------------------------|
| МСО 1699:2010 (ОСО 48-85) | 7,3 ± 0,4 | 6,81 | 1,4 | 6,7 |
| КН-1 ГСО 1702-86 | 23,4 ± 2,2 | 20,3 | 3,6 | 13 |
| МСО 2088:2017 (СО-90) | 44,1 ± 1,3 | 48,5 | 6,5 | -9,9 |
| РАС-5 ОСО 209-91 | 88,2 ± 8,1 | 79,5 | 3,5 | 9,8 |
| OREAS 506 | 1,88 ± 0,03 | 1,84 | 4,3 | 1,9 |
| OREAS 600b | 25,1 ± 0,5 | 26,4 | 5,1 | -5,2 |
| OREAS 908 | 2,40 ± 0,04 | 2,40 | 9,0 | 0,2 |
| OREAS 607b | 6,11 ± 0,51 | 6,28 | 1,3 | -2,7 |
| OREAS 630b | 19,0 ± 1,1 | 20,4 | 2,0 | -7,5 |
| РУС-4 ГСО 794-76 | 17,0 ± 0,34 | 15,9 | 1,6 | 6,3 |

Таблица 3. Результаты определения воспроизводимости массовых долей Ag методом ИНАА (эталон 607b, условия внутрилабораторной прецизионности)

| Стандартный образец | N | Диапазон, мкг/г | | Разброс, % | Паспортное значение, мкг/г | Расчетное значение $C \pm \Delta(C)$, мкг/г | E_n | Относительное расхождение, % |
|-------------------------|----|-----------------|------|------------|----------------------------|--|-------|------------------------------|
| | | от | до | | | | | |
| МСО 1699:2010 ОСО 48-85 | 11 | 6,05 | 9,35 | 46 | 7,3 ± 0,4 | 7,14 ± 0,91 | 0,16 | 2,2 |
| КН-1 ГСО 1702-86 | 20 | 12,3 | 21,2 | 48 | 23,4 ± 2,2 | 18,4 ± 1,5 | 1,9 | 21 |
| МСО 2088:2017 (СО-90) | 13 | 46,4 | 52,6 | 13 | 44,1 ± 1,3 | 49,2 ± 1,7 | -2,4 | -12 |
| РАС-5 ОСО 209-91 | 11 | 76,3 | 87,5 | 14 | 88,2 ± 8,1 | 81,3 ± 4,0 | 0,77 | 7,9 |
| OREAS 505 | 10 | 1,31 | 1,80 | 34 | 1,53 ± 0,04 | 1,43 ± 0,16 | 0,62 | 6,6 |
| OREAS 506 | 22 | 1,61 | 2,25 | 34 | 1,88 ± 0,03 | 1,86 ± 0,12 | 0,13 | 0,9 |
| OREAS 600b | 18 | 23,2 | 27,2 | 16 | 25,1 ± 0,5 | 25,3 ± 0,8 | -0,22 | -0,8 |
| OREAS 630b | 13 | 18,3 | 21,6 | 17 | 19,0 ± 1,1 | 20,0 ± 0,9 | -0,69 | -5,2 |
| ГСО 6585-93 | 17 | 9,5 | 13,3 | 34 | 11,6 ± 0,6 | 11,3 ± 0,84 | 0,30 | 2,7 |
| ГСО 8079-94 | 13 | 2,62 | 3,73 | 34 | 3,7 ± 0,2 | 3,23 ± 0,30 | 1,3 | 13 |
| OREAS 908 | 18 | 2,11 | 3,00 | 36 | 2,40 ± 0,04 | 2,47 ± 0,20 | -0,34 | -2,9 |
| РУС-4 ГСО 794-76 | 15 | 12,7 | 15,9 | 20 | 17 ± 2 | 15,8 ± 1,4 | 0,51 | 7,2 |

**ИЗУЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, АТТЕСТОВАННЫХ НА СОДЕРЖАНИЕ Au И Ag,
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ**

Таблица 4. Контроль качества для метода РФА

| Стандартный образец | Паспортное значение, мкг/г | Расчетное значение, мкг/г | E_n | Относительное расхождение, % |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-------|------------------------------|
| ГСО 165-89 | 0,69 ± 0,07 | < 2 | — | — |
| МСО 1699:2010 (ОСО 48-85) | 7,3 ± 0,4 | 8,3±2,7 | -0,37 | -14 |
| КН-1 ГСО 1702-86 | 23,4 ± 2,2 | 19,6 ± 8,3 | 0,44 | 16 |
| МСО 2088:2017 (СО-90) | 44,1 ± 1,3 | 42,9 ± 8,3 | 0,14 | 2,7 |
| РАС-5 ОСО 209-91 | 88,2 ± 8,1 | 77 ± 13 | 0,72 | 13 |
| OREAS 255b | 0,924 ± 0,115 | < 2 | — | — |
| OREAS 505 | 1,53 ± 0,04 | < 2 | — | — |
| OREAS 506 | 1,88 ± 0,03 | < 2 | — | — |
| OREAS 600b | 25,1 ± 0,5 | 26,6 ± 8,3 | -0,19 | -6,4 |
| OREAS 607b | 6,11 ± 0,51 | 7,1 ± 2,7 | -0,40 | -18 |
| OREAS 630b | 19,0 ± 1,1 | 20,9 ± 8,3 | -0,18 | -7,9 |
| ГСО 6585-93 | 11,6 ± 0,6 | 11,3±4,4 | 0,07 | 2,6 |
| ГСО 8079-94 | 3,7 ± 0,2 | 3,1 ± 1,4 | 0,42 | 16 |
| ГСО 8550-2004 | 0,47 ± 0,08 | < 2 | — | — |
| СЗР-4ГСО 8816-2006 | 0,360 ± 0,003 | < 2 | — | — |
| OREAS 907 | 1,35 ± 0,05 | < 2 | — | — |
| OREAS 908 | 2,40 ± 0,04 | 2,8 ± 1,4 | -0,29 | -17 |
| РУС-4 ГСО 794-76 | 17,0 ± 2,0 | 14,9 ± 4,4 | 0,43 | 12 |

В качестве контрольного метода выполнено определение Ag методом РФА. Измерения проводились однократно. Расчет содержаний выполнен с использованием встроенного программного обеспечения. В качестве погрешностей однократных измерений использованы указанные в МВИ значения расширенной неопределенности (при доверительной вероятности 95%) для данного элемента и диапазона содержаний [16]. Результаты представлены в таблице 4. Содержание Ag в ГСО 165-89, OREAS 255b, OREAS 550, ГСО 8550-2004, СЗР-4ГСО 8816-2006 оказалось ниже 2 мкг/г. Для остальных изучаемых стандартных образцов получены количественные результаты и выполнено сравнение с паспортными значениями путем расчета нормированного критерия E_n и относительного расхождения между рассчитанным и аттестованным (паспортным) значениями [14–15]. Нормированный критерий для всех образцов (с содержанием Ag выше 2 мкг/г) находится в рекомендуемом диапазоне $-1 < E_n < 1$. Относительное расхождение для РАС-5 ОСО 209-91, OREAS 600b и OREAS 630b составило 13, 6 и 10%, соответственно.

В пределах погрешности методов РФА и НАА результаты совпадают. Преимущество используемого метода РФА заключается в большей, по сравнению с ИНАА, массе навески, автоматическом расчете содержаний Ag по разработанному производителем программному обеспечению. Метод ИНАА позволяет получать значения Ag с меньшими погрешностями, но из-за малых навесок возникает вопрос представительности массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование по сути является аттестацией состава указанных СО инструментальными методами РФА и НАА на содержание Au и Ag.

Анализ полученных содержаний позволяет утверждать следующее:

– Для определения массовых долей Au при относительном методе ИНАА рекомендуется использование стандартных образцов ГСО 165-89, ГСО 8816-2006, OREAS 255b, OREAS 506, OREAS 600b, OREAS 607b, OREAS 630b, OREAS 630b, OREAS 907, OREAS 908. Рекомендация сделана исходя из анализа полученных результатов (представленных в таблице 1: нормированный расчетный критерий находится в рекомендуемом диапазоне $-1 < E_n < 1$ [14–15]; относительная погрешность между аттестованным и рассчитанным средним (по параллельным навескам) значением не более 5%; максимальный разброс по параллельным навескам и разным партиям облучения (в условиях внутрилабораторной прецизионности) не превышает 25%.

– Исследованный стандартный образец РУС-4 ГСО 794-76 может быть использован для лабораторного контроля стабильности результатов массовых долей Au (скорректированное значение 1,279±0,072 мкг/г) для относительного метода ИНАА. Для данного образца относительная погрешность составляет 5,6%. Рекомендация относится только к исследованному экземпляру РУС-4 ГСО 794-76.

– Для определения массовых долей Ag при относительном методе ИНАА рекомендуется использование стандартных образцов РАС-5 ОСО 209-91, OREAS 600b, OREAS 607b, OREAS 630b и РУС-4 ГСО 794-76. Рекомендация сделана исходя из анализа полученных результатов (представленных в таблице 3): нормированный расчетный критерий находится в рекомендуемом диапазоне $-1 < E_n < 1$; относительная погрешность между аттестованным и рас-

считанным средним (по параллельным навескам) значением содержания не более 8%; максимальный разброс по параллельным навескам и разным партиям облучениям (в условиях внутрилабораторной прецизионности) не превышает 20%.

– В каждом исследованном СО наблюдается стандартное отклонение (разброс), превышающее 5% от среднего значения. В связи с этим, при реализации ИНАА относительным методом наличие указанной «дисперсии» не позволит проводить достоверное определение Au и Ag в фасовке только по одной навеске СО. Рекомендуется применение набора из нескольких СО, запланированных в качестве эталона на каждый определяемый элемент – один СО будет использован для расчета массовых долей, остальные – для проведения контроля качества. Указанное обстоятельство приводит к увеличению дорогостоящих расходных материалов, которыми являются стандартные образцы, увеличивает время на обработку партии образцов, но позволяет получить надежные результаты по определяемым содержаниям.

Данная работа выполнена в рамках бюджетного финансирования Министерства Науки и Высшего образования Республики Казахстан (ИРН: BR20280986).

ЛИТЕРАТУРА

1. Глызина Т.С., Матюгина Э.Г., Шеховцова Н.С., Горчаков Э.В. Тенденции развития методик анализа содержания благородных металлов в минеральном сырье // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 8. – С. 21–24.
2. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Горячева Е. М., Соцкая О. Т., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Дзюба А. А. Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений северо-востока России // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 6. – С. 433–445.
3. Fagbohun B.J., Bamsaiye O.A., Ayoola F.J. et al. Identifying geochemical anomalies and spatial distribution of gold and associated elements in the Zuru Schist Belt northwest Nigeria // Arab Journal Geoscience. – 2021. – Vol. 14, No.508. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06828-7>
4. Brand N. W. Gold Homogeneity in Certified Reference Materials; A Comparison of Five Manufacturers // Journal. Explore Association of Applied Geochemists. – 2015. – No.169. – P. 1.
5. Rodríguez N., Yoho M. & Landsberger S. Determination of Ag, Au, Cu and Zn in ore samples from two Mexican mines by various thermal and epithermal NAA techniques // Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016. – Vol. 307. – P. 955–961. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4277-0>
6. Silachyov I.Yu., Glagolev V.A. Comparator neutron activation analysis of the solid volumetric rock samples for gold content // International Journal of Biology and Chemistry. – 2022. – Vol. 15, No. 1. – P. 90–101. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.010>

7. Ленник С.Г., Бедельбекова К.А., Соколенко Е.К. Использование пневмотранспортной системы на реакторе ВВР-К для определения содержания золота в геологических образцах // Вестник НЯЦ РК. – 2024. – Т. 3, № 99. – С. 44–48. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-44-48>
8. Certified Reference Materials for mining and exploration. <https://www.oreas.com/crm>
9. Oreas_Каталог_08.04.2022.cdr // https://enprotech.ru/wp-content/themes/inprotech/docs/OREAS_2020.pdf
10. Отраслевой реестр стандартных образцов Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС») // https://vims-geo.ru/ru/activity/mimo/otraslevye_reestri/otraslevoj-reestr-standartnyh-obrazcov/
11. Research Reactor Database (RRDB) // IAEA. <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx>
12. Use of Research Reactors for Neutron Activation Analysis (2001) // IAEA-TECDOC-1215. – 98 p. – ISSN 1011-4289. https://pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1215_prn.pdf
13. Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. – Л.: «Наука», 1974.
14. ISO 13528:2022 (2022) Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. Genève, Switzerland // <https://www.iso.org/standard/78879.html>
15. JCGM GUM-1:2023 Guide to the expression of uncertainty in measurement – Part 6: Developing and using measurement models // https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_GUM_6_2020.pdf
16. Определение элементного состава порошковых проб различных материалов на рентгено-флуоресцентном энергодисперсионном приборе с полупроводниковым детектором РПП-21. Внесена в ГСИ РК под номером KZ.06.01.00421-2022 // <https://ksm.kz/reestr/mvi/>

REFERENCES

1. Glyzina T.S., Matyugina E.G., Shekhovtsova N.S., Gorchakov E.V. Tendentsii razvitiya metodik analiza sodержaniya blagorodnykh metallov v mineral'nom syr'e // Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya. – 2015. – No. 8. – P. 21–24.
2. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Goryacheva E. M., Sotskaya O. T., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Dzyuba A. A. Opredelenie blagorodnykh metallov v geologicheskikh probakh chetyrekh zolotorudnykh mestorozhdeniy severo-vostoka Rossii // Zhurnal analiticheskoy khimii. – 2018. – V. 73. – No. 6. – P. 433–445.
3. Fagbohun B.J., Bamsaiye O.A., Ayoola F.J. et al. Identifying geochemical anomalies and spatial distribution of gold and associated elements in the Zuru Schist Belt northwest Nigeria // Arab Journal Geoscience. – 2021. – Vol. 14, No. 508. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06828-7>
4. Brand N. W. Gold Homogeneity in Certified Reference Materials; A Comparison of Five Manufacturers // Journal. Explore Association of Applied Geochemists. – 2015. – No.169. – P. 1.
5. Rodríguez N., Yoho M. & Landsberger S. Determination of Ag, Au, Cu and Zn in ore samples from two Mexican mines by various thermal and epithermal NAA techniques // Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016.

- Vol. 307. – P. 955–961. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4277-0>
- Silachyov I.Yu., Glagolev V.A. Comparator neutron activation analysis of the solid volumetric rock samples for gold content // International Journal of Biology and Chemistry. – 2022. – Vol. 15, No. 1. – P. 90–101. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.010>
 - Lennik S.G., Bedelbekova K.A., Sokolenko E.K. Use of pneumatic transport system on reactor WWR-K for determination of gold content in geological samples // NNC RK Bulletin. – 2024. No. 3. – P. 44–48. (In Russ.). <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-44-48>
 - Certified Reference Materials for mining and exploration // <https://www.areas.com/crm>
 - Oreas_Katalog_08.04.2022.cdr // https://enprotech.ru/wp-content/themes/inprotech/docs/OREAS_2020.pdf
 - Otraslevoy reestr standartnykh obraztsov Federal'nogo gosudarstvennogo byudzhethnogo uchrezhdeniya "Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut mineral'nogo syr'ya imeni N.M. Fedorovskogo" (FGBU "VIMS") // https://vims-geo.ru/ru/activity/mimo/otraslevye_reestri/otraslevoj-reestr-standartnyh-obrazcov/
 - Research Reactor Database (RRDB) // IAEA. <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx>
 - Use of Research Reactors for Neutron Activation Analysis (2001) // IAEA-TECDOC-1215. – 98 p. – ISSN 1011-4289 // https://pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1215_prm.pdf
 - Zaydel' A.N. Oshibki izmereniy fizicheskikh velichin. – Leningrad: "Nauka", 1974.
 - ISO 13528:2022 (2022) Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. Genève, Switzerland // <https://www.iso.org/standard/78879.html>
 - JCGM GUM-1:2023 Guide to the expression of uncertainty in measurement – Part 6: Developing and using measurement models // https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_GUM_6_2020.pdf
 - Opređenje elementnogo sastava poroshkovykh prob razlichnykh materialov na rentgeno-fluorescentnom energodispersionnom pribore s poluprovodnikovym detektorom RLP-21. Vnesena v GSI RK pod nomerom KZ.06.01.00421-2022 // <https://ksm.kz/reestr/mvi/>

САЛЫСТЫРМАЛЫ ӘДІСПЕН НЕЙТРОНДЫ БЕЛСЕНДІРУ ТАЛДАУЫНДА ҚОЛДАНУ ҮШІН Au ЖӘНЕ Ag МӨЛШЕРІНЕ АТТЕСТАТТАЛҒАН СТАНДАРТТЫ ҮЛГІЛЕРДІ ЗЕРТТЕУ

С. Г. Ленник*, И. Ю. Силачев, К. А. Бедельбекова, Е. К. Соколенко, С. К. Ыдырышева

ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін Email: lennik_s@inp.kz

Мақалада қолда бар стандартты үлгілердегі (СҮ) Au мен Ag мөлшері мен таралуын зерттеу нәтижелері келтірілген. Аспаптық нейтронды-белсендіру талдау (АНБТ) әдісімен бірнеше параллель шағын үлгілер (салмағы 100 мг) бойынша Au мен Ag зерттеулер жүргізілді. Сонымен қатар, энергетикалық дисперсиялық спектрометрдегі рентген-флуоресцентті талдау (РФ) әдісі үлкен (7–10 г) үлгілердегі Ag мөлшерін зерттеді. Параллель өлшемдердегі статистикалық өңдеу нәтижелері келтірілген, әрбір анықталған элемент үшін 100 мг үлгілер бойынша нәтижелердің жақындығы зерттелген. Ag анықтау үшін қолданылатын аспаптық әдістердің салыстыруы жүргізілді. Әрбір әдіс үшін сапаны бақылау берілген. АНБТ әдісінде пайдалану үшін қарастырылған СҮ қолдану шекаралары анықталды.

Түйін сөздер: нейтронды белсендіру әдісі, стандарттық үлгілердің элементтік құрамы, алтын, күміс, ядролық реактор.

STUDY OF STANDART SAMPLES TESTED FOR Au AND Ag CONTENT FOR USE IN NEUTRON-ACTIVATION ANALYSES BY THE RELATIVE METHOD

S. G. Lennik*, I. Yu. Silachev, K. A. Bedelbekova, E. K. Sokolenko, S. K. Ydyrysheva

RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan

* Email for contacts: lennik_s@inp.kz

The article presents the results of the study of the content and distribution of Au and Ag in the available standard samples (CRMs.). The studies were carried out by the method of instrumental neutron activation analysis (INAA) for Au and Ag by multiple parallel small samples (mass 100 mg). In addition, by X-ray fluorescence analysis (XRF) on energy dispersive spectrometer the Ag content in large (7-10 g) samples was studied.

The results of statistical processing of parallel measurements are given, the convergence of the results for 100 mg suspensions separately for each defined element is studied. Comparison of used instrumental methods for determination of Ag is carried out. Quality control for each method is given.

The limits of application of these CRMs for use in the INAA method are determined.

Keywords: neutron activation analysis, standard samples of elemental composition, gold, silver, nuclear reactor.