

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

THE USE OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS

Статья поступила в редакцию 18.01.2015

УДК 006.9:53.089.68:550.4.08

ИЗУЧЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНЫХ СРЕД

Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Бусько А.Е., Землянко П.В., Шабанова Е.В.,
Забанов Ю.А., Манохина С.Н.

При разработке стандартных образцов (СО) состава твердых природных сред требуется оценивать гранулометрический состав приготовленных порошков, так как эта характеристика влияет на степень однородности материала СО и величину представительной массы аналитической навески. Коллекция стандартных образцов ИГХ СО РАН природных сред создавалась в течение длительного периода времени, поэтому приведенные в паспортах распределения частиц по размерам были измерены различными способами и приборами и оценены в различных шкалах.

Для точного и экспрессного измерения гранулометрических составов порошков стандартных образцов состава природных сред использован лазерный дифракционный анализатор HELOS. Выполнены новые измерения гранулометрических составов пяти СО магматических и трех СО метаморфических горных пород, а также двух СО донных осадков озера Байкал. Обнаружена слабая зависимость результатов измерения гранулометрического состава от массы порошка, вводимой в прибор, и минерального состава СО. Сравнение полученных распределений с данными, приведенными в паспортах, показало отсутствие принципиальных изменений гранулометрического состава за время, прошедшее со времени изготовления стандартных образцов. Многомодальные распределения частиц по размерам наглядно отражают различия в минеральном и химическом составе исследованных СО. Однородность вещества изученных стандартных образцов подтверждена малыми величинами представительных навесок (0.075–0.100 г) для широкого круга элементов, определяемых современными инструментальными аналитическими методами. Использование лазерных дифракционных анализаторов типа HELOS позволит аттестовать гранулометрический состав порошкового стандартного образца как повторяемую во времени метрологическую характеристику.

Ключевые слова: стандартные образцы состава природных сред, гранулометрический состав, лазерный дифракционный анализатор HELOS, представительная навеска.

✓ **Ссылка при цитировании:** Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред / И.Е. Васильева [и др.] // Стандартные образцы. 2015. № 1. С. 39–49.

Авторы:

ВАСИЛЬЕВА И.Е.

Главный научный сотрудник лаборатории спектральных методов анализа, руководитель группы оптического спектрального анализа и стандартных образцов ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, д-р техн. наук
 Российская Федерация, 664033, г. Иркутск,
 ул. Фаворского, 1а
 Тел./факс: (3952) 425837
 E-mail: vasira@igc.irk.ru

ТАУСЕНЕВ Д.С.

Директор представительства Sympatec GmbH в Российской Федерации, СНГ, Балтии и Монголии
 Российская Федерация, 620026, г. Екатеринбург,
 ул. Народной Воли, 65, офис 400
 E-mail: DTausenev@Sympatec.com

БУСЬКО А.Е.

Младший научный сотрудник лаборатории спектральных методов анализа ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

ЗЕМЛЯНКО П.В.

Ведущий специалист представительства Sympatec GmbH в Российской Федерации, СНГ, Балтии и Монголии

ШАБАНОВА Е.В.

Старший научный сотрудник лаборатории спектральных методов анализа ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
 д-р физ.-мат. наук

ЗАБАНОВ Ю.А.

Старший инженер лаборатории спектральных методов анализа ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

МАНОХИНА С.Н.

Ведущий инженер лаборатории спектральных методов анализа ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Введение

Одним из практически важных этапов разработки стандартных образцов (СО) состава твердых природных сред является характеристика размеров частиц приготовленных порошков [1, 2]. Современные методы элементного анализа нередко используют навески от нескольких до десятков миллиграммов, поэтому смесь разнообразных минеральных фаз в материале СО должна быть представительной относительно исходного объекта [1–3]. Контроль качества измельчения и перемешивания дисперсных порошков осуществляется при оценивании неоднородности материала СО. Распределение частиц по размерам влияет на степень гомогенизации (*однородности*) материала и величину представительной массы аналитической навески [1–3]. Такая информация приводится в паспортах СО как дополнительная, свидетельствуя о качестве пробоподготовки материала СО [4].

Коллекция стандартных образцов ФГБУН Института геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск) [5] создавалась в течение длительного периода. Для приготовления большеобъемных проб вещества СО использовали различные схемы измельчения и гомогенизации [1]. Крупность порошкового материала СО оценивали седиментационным анализом в спирте и ситованием

(сухой вариант и водная среда) с использованием сит фирмы Fritsch [6], а затем на появившихся лазерных дифракционных анализаторах [6, 7 и др.]. Результаты гранулометрического анализа представляли в виде гистограмм и таблиц для процентной весовой доли фракций частиц определенных размеров.

Для разных типов СО состава природных сред заданные классы размеров были оценены различными способами при использовании разных способов измерения и приборов, поэтому шкалы, в которых представлены результаты в паспортах СО, варьируют существенно [5]. В последние годы появились высокопроизводительные приборы для измерения крупности порошковых проб в широком диапазоне размеров в воздушной среде. Это позволило при выполнении экспрессных определений оценить реальное состояние порошковых материалов СО, приготовленных в различные периоды времени (табл. 1), и представить распределения частиц по размерам в единой форме.

Актуальность изучения гранулометрического состава СО обусловлена тем, что природные среды (горные породы, осадки и почвы) представляют собой многокомпонентные вещества со сложным органо-минеральным составом, при измельчении которых получают частицы с разным удельным весом, отличающиеся объемом и формой. Идентичные размерные характеристики

Таблица 1
 Стандартные образцы состава природных сред и способы оценивания их гранулометрического состава

Тип вещества	Шифр и номер СО по Госреестру РФ [5]		Способ и год измерения гранулометрического состава				
			Седиментационный анализ [1]	Ситование [1, 6]	Лазерная дифракция		
					Analysette 22 [6]	MicroSizer 201C [7]	HELOS [8]
Магматические горные породы	СГ-1А	520–1974	1970		не применяли	не применяли	2014
	СТ-1А	519–84П	1970				
	СТ-2А	8671–2005	не применяли	1983			
	СГД-1А	521–84П	1970				
	СГД-2А	8670–2005	1983				
Метаморфические горные породы	ГБПг-1	8871–2007	не применяли	1993	1995		
	СЧС-1	8549–2004		1995			
	СЛг-1	8550–2004		не применяли	1995		
Донные осадки озера Байкал	БИЛ-1	7126–1994	1991		не применяли		
	БИЛ-2	7176–1995	1991				

порошков проб и СО, используемых для градуировки аналитических методов, в значительной мере определяют качество и надежность результатов.

Задача исследования заключалась в выявлении возможных изменений гранулометрического состава порошков природных стандартных образцов различного состава и происхождения, которые могут иметь место при длительном хранении вещества.

Объекты исследования перечислены в табл. 1. Подробное описание и минеральный состав вещества исследованных природных СО приведены в [5].

Измерение гранулометрического состава СО на анализаторе HELOS производства немецкой компании Sympatec GmbH. Новые данные измерения гранулометрического состава СО из табл. 1 были получены на лазерном дифракционном анализаторе HELOS [8]. Принципом измерения является лазерная дифракция в параллельном лазерном луче длиной волны 632,8 нм для всего диапазона частиц, от 0,1 до 8750 мкм. Прибор сконструирован в полном соответствии с ISO 13320. Каждый из восьми измерительных модулей анализатора устанавливается через программное обеспечение и использует специально сконструированный Фурье-объектив для высокой точности и разрешения распределения по размерам частиц. Точный полукруглый (180°) мультиэлементный фотодетектор с автовыравниванием для оптимального отображения дифракционных картин особенно эффективен для несферических частиц. Автоматическая адаптация диаметра лазерного луча к измеряемому диапазону позволяет обеспечить большую рабочую дистанцию.

Комбинации от двух до восьми диапазонов измерения могут быть сшиты в одно распределение по размерам частиц опционально. Обработка измерений основана на теории Фраунгофера, когда решение не зависит от различных оптических параметров. Метод обеспечивает точность измерений с типичным отклонением ± 1 % относительно эталонного метра. Гарантируется высокое разрешение и воспроизводимость результатов в сочетании с высокой скоростью получения данных благодаря стандартизованному программному обеспечению. Для описания размеров частиц порошков стандартных образцов состава природных сред из табл. 1 использовали модуль воздушного диспергирования RODOS/M и вибрационный модуль подачи VIBRI/R (Sympatec GmbH) [8]. Операционные условия выполнения измерений приведены в табл. 2. Проводили оптимизацию параметров, зависящих от диапазонов размера частиц порошков и плотности материала (ρ): номер линзы, давление подачи образца и т.д. Расчеты гранулометрических составов выполняли в режиме FREE (параметро-независимая теория по Фраунгоферу).

Результаты измерения гранулометрических составов СО природных сред и их обсуждение

Оценка повторяемости измерений гранулометрического состава порошков СО природного происхождения (магматические и метаморфические горные породы, донные осадки) на анализаторе HELOS/BR выполнена

Таблица 2
Операционные условия измерений размеров частиц на анализаторе HELOS

Система диспергирования	RODOS/M
Линза	R3: (f = 100 mm)
Диапазон измерения, мкм	0,5/0,9...175
Условия запуска измерения	c.opt ≥ 1 %
Условия остановки измерения	3s c.opt ≤ 1 % or 10s real time
Временная выдержка, мс	10,0
Время измерения, с	2,6–3,0
Оптическая концентрация, %	11–20
Скорость подачи VIBRI, %	50,00
Высота воронки, мм	2,0
Внутренний диаметр линии инжектора, мм	4
Подача образца	воронка
Настройка давления, bar	2,5
Количество измеренных порций образца	3
Количество измерений на 1 порцию	1
Метод обработки результатов	FREE

для навесок 0,5 и 1,0 г (табл. 3). Измерения проведены по 3 раза для каждой навески. Для СО разного минерального состава плотность порошков изменяется от 1600 до 3300 г/см³. Разность процентного содержания частиц в одних и тех же классах крупности для навесок разной массы и плотности не превышает 1,0 % для всех СО, кроме образца СГ-1А (рис. 1). Это свидетельствует о высокой точности измерений крупности частиц порошков различных по плотности на анализаторе HELOS, но выявляет зависимость результата измерения от массы навески.

Для уточнения полученной зависимости измерение гранулометрического состава СО альбитизированного гранита СГ-1А было проведено для четырех различных навесок массой 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 грамм (рис. 2). Процентное количество фракций с размером частиц <60 мкм практически не отличается для различных навесок. Однако доля частиц в классах 60–80 и 80–100 мкм существенно меняется в зависимости от навески. Частицы размером >60 мкм в навеске 0,5 г составляют 1,92 %. Их доля возрастает с увеличением массы навесок до 3,5; 4,0 и 4,1 % соответственно. Частицы размером >100 мкм в навеске 0,5 г не зарегистрированы; доля таких частиц

Таблица 3
Гранулометрический состав стандартных образцов, измеренный на лазерном анализаторе HELOS/BR в зависимости от массы навески и плотности вещества

СО	Плотность вещества, г/см ³	Навеска, мг	Фракция (%), мкм						
			<10	10-25	25-40	40-60	60-80	80-100	>100
СГ-1А	2500	500	47,40 ± 0,42	26,92 ± 0,09	14,30 ± 0,10	9,46 ± 0,11	1,78 ± 0,12	0,14 ± 0,03	0
		1000	47,03 ± 0,18	26,25 ± 0,07	13,62 ± 0,05	9,03 ± 0,06	3,04 ± 0,03	0,89 ± 0,02	0,14 ± 0,01
СТ-1А	2700	500	60,70 ± 0,32	27,87 ± 0,14	9,75 ± 0,08	1,67 ± 0,12	0,010 ± 0,003	0	0
		1000	60,94 ± 0,09	27,75 ± 0,02	9,68 ± 0,03	1,62 ± 0,07	0,010 ± 0,003	0	0
СТ-2А	3300	500	58,08 ± 0,22	25,09 ± 0,16	12,11 ± 0,12	4,49 ± 0,33	0,23 ± 0,15	0	0
		1000	57,91 ± 0,09	25,08 ± 0,15	12,22 ± 0,07	4,56 ± 0,20	0,23 ± 0,08	0	0
СГД-1А	3100	500	50,76 ± 0,02	25,11 ± 0,04	13,64 ± 0,12	8,93 ± 0,05	1,47 ± 0,18	0,09 ± 0,04	0
		1000	50,84 ± 0,08	25,02 ± 0,03	13,59 ± 0,02	8,91 ± 0,04	1,54 ± 0,04	0,10 ± 0,01	0
СГД-2А	3100	500	62,60 ± 0,04	23,25 ± 0,19	10,59 ± 0,03	3,47 ± 0,19	0,09 ± 0,06	0	0
		1000	62,53 ± 0,16	23,15 ± 0,04	10,61 ± 0,08	3,59 ± 0,05	0,12 ± 0,01	0	0
ГБПг-1	2400	500	58,60 ± 0,19	23,77 ± 0,11	11,30 ± 0,05	5,43 ± 0,03	0,87 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0
		1000	58,51 ± 0,27	23,63 ± 0,23	11,28 ± 0,06	5,56 ± 0,26	0,98 ± 0,23	0,04 ± 0,02	0
СЧС-1	2000	500	74,26 ± 0,35	21,25 ± 0,11	3,90 ± 0,20	0,59 ± 0,06	0	0	0
		1000	74,42 ± 0,27	21,26 ± 0,04	3,80 ± 0,14	0,52 ± 0,17	0	0	0
СЛг-1	2200	500	66,04 ± 0,20	26,23 ± 0,15	6,15 ± 0,04	1,53 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0	0
		1000	66,25 ± 0,05	26,09 ± 0,03	6,11 ± 0,01	1,50 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0	0
БИЛ-1	1600	500	78,45 ± 0,71	15,91 ± 0,52	4,58 ± 0,14	1,05 ± 0,06	0,010 ± 0,003	0	0
		1000	78,89 ± 0,07	15,11 ± 0,04	4,60 ± 0,04	1,37 ± 0,06	0,03 ± 0,01	0	0
БИЛ-2	2700	500	52,62 ± 0,04	26,91 ± 0,08	13,69 ± 0,02	6,11 ± 0,05	0,66 ± 0,02	0,013 ± 0,001	0
		1000	52,74 ± 0,19	26,82 ± 0,01	13,70 ± 0,11	6,08 ± 0,08	0,65 ± 0,02	0,012 ± 0,001	0

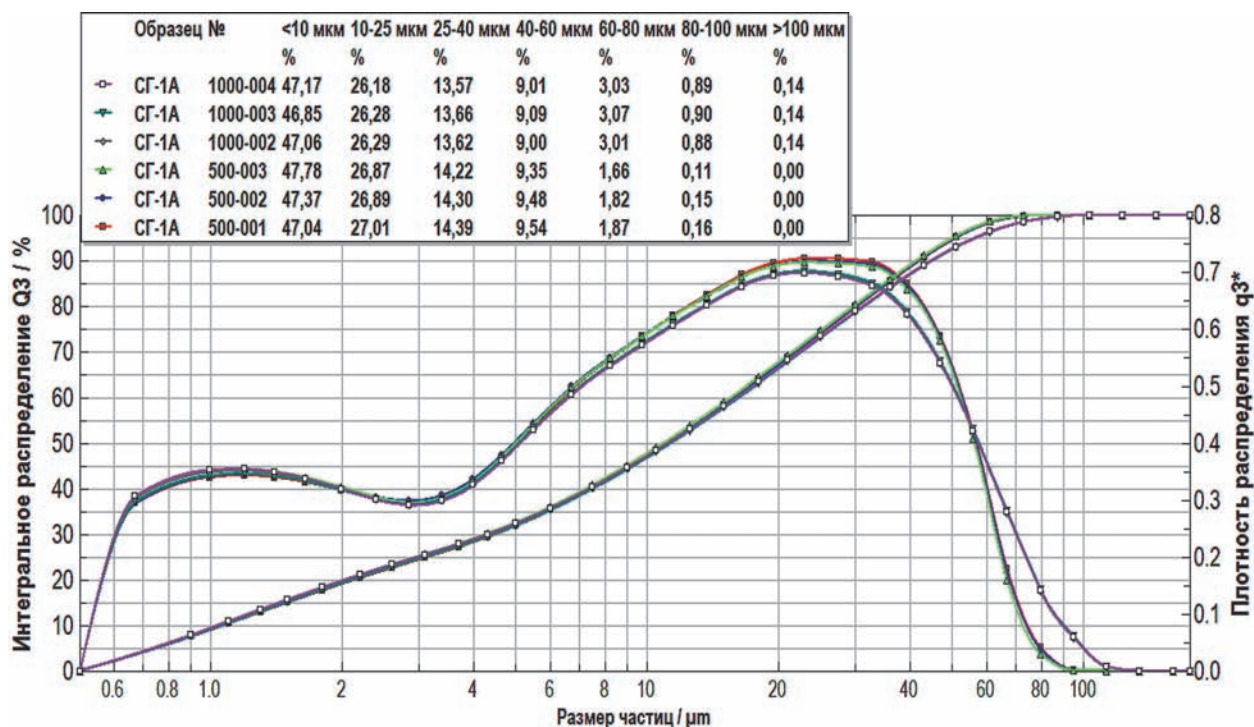


Рис. 1. Распределение частиц порошка СГ-1А для навесок 500 и 1000 мг

составляет 0,10; 0,12 и 0,13 %, увеличиваясь с массой просыпаемого порошка.

Материал первых для геоанализа многоэлементных государственных стандартных образцов (ГСО) состава траппа (СТ-1А), габбро-эссекситового (СГД-1А) и альбитизированного гранита (СГ-1А) был приготовлен в 1970-х годах [1]. Результаты изучения грануломе-

трического состава этих веществ методами седиментационного (от -4 до -40 мкм) и ситового (от +40 до -80 мкм) анализов приведены в табл. 4. Распределения частиц по размерам для образцов магматических пород серии 1А, полученные на лазерном анализаторе HELOS и оцененные при изготовлении [1], оказались весьма близкими для каждого образца. Новые измерения подтверждают отличие между различными типами пород в соответствии с увеличением размеров кристаллических породообразующих минералов от мелкозернистого траппа (<4 %) до крупнозернистого гранита (<11 %).

Повторный отбор вещества для аналогичных образцов СГД-2А и СТ-2А был выполнен в 1983 году. Для серии 2А приготовление отличалось увеличением времени истирания каменного материала и усреднением порошков: 30 циклов для серии 2А и 15 циклов для серии 1А [1]. На рис. 3 показано, что в реализованных условиях пробподготовки различие минеральных составов СО приводит к получению порошков с различным распределением гранулометрического состава. Увеличение длительности измельчения для серии 2А привело к уменьшению доли фракций частиц >40 мкм для СО габбро СГД-2А, но для траппа СТ-2А этот эффект не наблюдается.

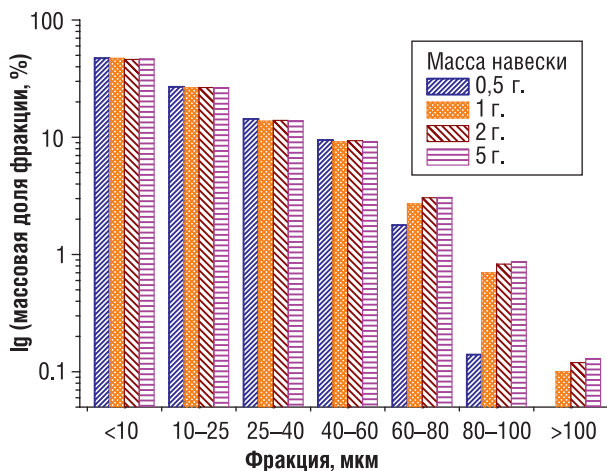


Рис. 2. Гранулометрический состав СГ-1А в зависимости от массы аналитической навески

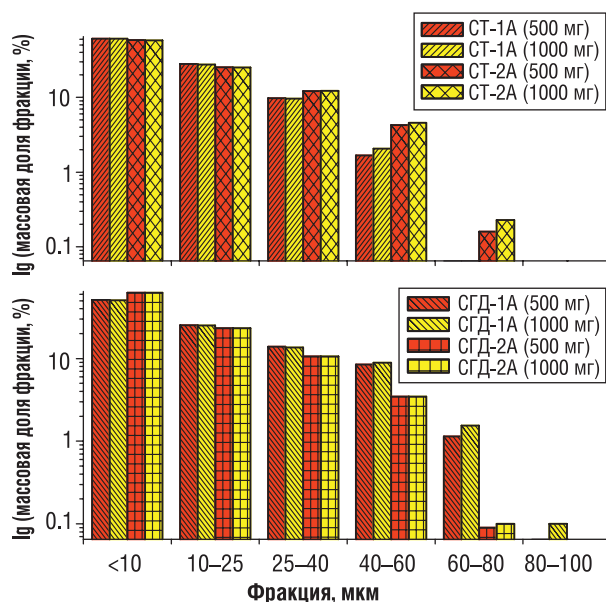


Рис. 3. Гранулометрический состав стандартных образцов СТ и СГД (серии 1А и 2А), измеренный на микроанализаторе HELOS/BR

Таблица 4
Гранулометрический состав СО магматических горных пород, %

Интервал, мкм	Трапп		Габбро эссекситовое		Альбитизированный гранит	
	СТ-1А		СГД-1А		СГ-1А	
	[1]	новые данные*	[1]	новые данные*	[1]	новые данные*
<10	62,5	60,7	48,2	51,0	47,5	47,3
10–25	25,5	27,7	21,0	25,2	21,5	26,6
25–40	9,3	9,7	17,2	13,8	15,3	14,0
40–60	2,6	1,8	12,5	8,7	15,3	9,3
60–80	0,1	0,1	1,1	1,3	0,4	2,3
80–100	0	0	0	0,1	0	0,4
>100	0	0	0	0	0	0,1
Разность между новыми и старыми данными, %	< 4		< 8		< 11	

Примечание.
[1] – данные седиментационного (<40 мкм) и ситового (>40 мкм) анализов;
* – новые данные получены на лазерном дифракционном анализаторе HELOS/BR.

Измерения гранулометрических составов, внесенные в паспорта и выполненные затем на микроанализаторе HELOS для навесок 0,5 и 1,0 г вещества образцов СГ-1А, СГД-1А и СГД-2А, СТ-1А и СТ-2А, сопоставлены между собой (табл. 5). Частицы фракции >80 мкм зарегистрированы только для навески образца СГ-1А более 1 г. Указанные в паспортах СГД-2А и СТ-2А количества этой размерной фракции, полученные при ситовании, не подтвердились в варианте сухого лазерного дифракционного анализа на HELOS. Количество частиц вещества размером <50 мкм составило по паспортным и новым данным соответственно (%): 93,0 и 93,56 – СГ-1А; 99,4 и 99,86 – СТ-1А; 98,8 и 98,0 – СТ-2А; 93,9 и 95,2 – СГД-1А; 99,4 и 98,6 – СГД-2А. Высокая сопоставимость результатов измерения гранулометрического состава СО, выполненных различными способами в различные годы (через 45 лет), подтверждает отсутствие физических и химических процессов, которые могли бы привести к изменению размеров частиц и состава вещества.

Гранулометрические составы метаморфических пород и осадков озера Байкал, приведенные в паспортах ГСО, были получены при использовании ситового анализа на лазерном приборе Analysette 22. Разработчиками образцов БИЛ-1 и БИЛ-2 сделан вывод о том, что гранулометрический состав, измеренный разными способами, практически идентичен, так как максимальное количество вещества (более 90 %) отнесено к фракции с размером частиц <40 мкм.

Однако полученные при новых измерениях распределения частиц по фракциям отражают принципиальное различие их составов (рис. 4 и 5) при практически одинаковых условиях приготовления порошков осадков БИЛ-1 и БИЛ-2. Доля аморфного биогенного (мягкого) материала в БИЛ-1 (рис. 4) существенно больше, чем в осадке БИЛ-2 с высоким количеством терригенного кристаллического (твердого) вещества (рис. 5), несмотря на близкие в этих СО значения аттестованного валового содержания SiO₂ – 61,07 % и 62,46 % соответственно.

При разработке образца СЧС-1 черного сланца месторождения Сухой Лог измерения были выполнены четырьмя способами: сухое и мокрое ситование и лазерная дифракция на приборах Analysette 22 и MicroSizer 201С. Наибольшие различия (примерно в два раза) по данным сухого и мокрого ситования наблюдались для фракции –63...+50 мкм. Массовые доли фракций, полученные на лазерных анализаторах, практически во всех классах крупности между собой отличались. Для порошка СЧС-1 данные ситования в водной среде и прибора MicroSizer 201С показали «двугорбое» распределение с минимумом в интервале 36–50 мкм,

Таблица 5
Стандартные образцы состава магматических горных пород: паспортные данные и результаты новых измерений

СО	Данные и погрешность $\pm\Delta$	Фракция % (мкм)					
		<40	40-50	50-63	63-71	71-80	>80
СГ-1А	Паспорт	84,3	8,7	6,6	0,4		0
	HELOS $\pm\Delta$	87,76 0,77	5,80 0,19	4,07 0,08	1,79 0,49		0,59 0,39
СТ-1А	Паспорт	97,4	2,0	0,6	0	0	0
	HELOS $\pm\Delta$	98,35 0,07	1,51 0,05	0,15 0,02	0	0	0
СТ-2А	Паспорт	95,04	3,76	1,13	0,04	0,024	0,006
	HELOS $\pm\Delta$	95,23 0,22	2,78 0,54	1,20 0,04	0,09 0,04	0,02 0,01	0
СГД-1А	Паспорт	86,4	7,5	5	1,1		0
	HELOS $\pm\Delta$	89,47 0,08	5,73 0,02	3,68 0,02	1,03 0,05		0,10 0,01
СГД-2А	Паспорт	95,67	3,75	0,45	0,06	0,04	0,03
	HELOS $\pm\Delta$	96,36 0,13	2,25 0,46	0,84 0,14	0,03 0,01	0,01 0,003	0

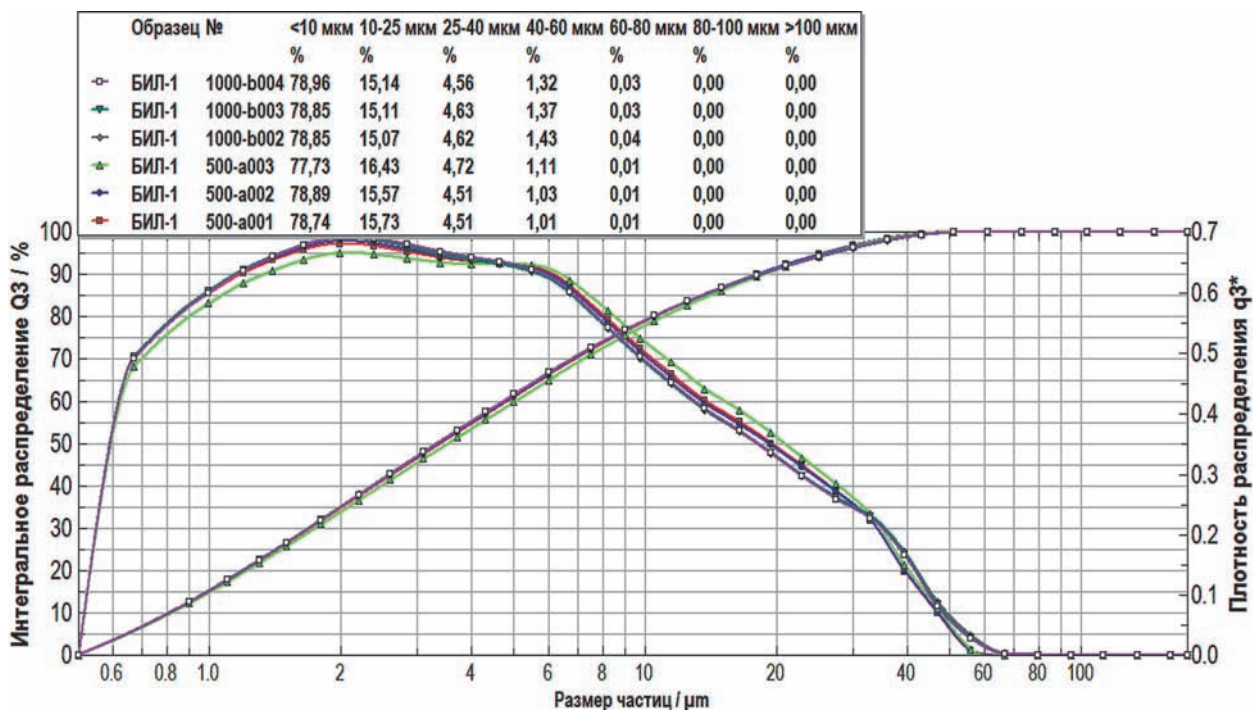


Рис. 4. Распределение частиц в порошке образца БИЛ-1

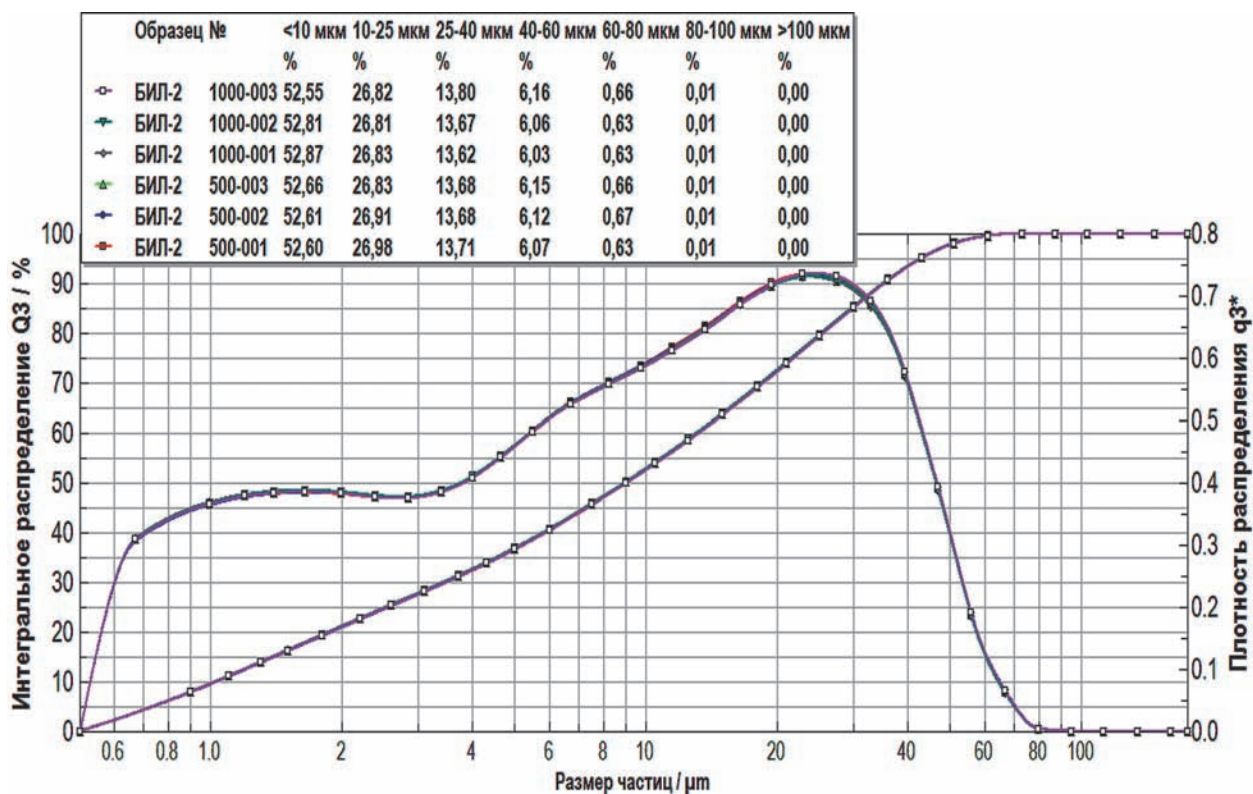


Рис. 5. Распределение частиц в порошке образца БЛП-2

Таблица 6

Гранулометрические составы ГСО метаморфических пород и осадков озера Байкал: паспортные и новые данные, полученные на анализаторе HELOS/BR

СО	Данные, погрешность	Фракция % (мкм)								
		<25	25-36	36-40	40-45	45-50	50-63	63-71	71-80	>80
БЛП-1	Паспорт	92,3	3,0	1,3	0,2	0,8	1,5	0,5	0,4	0
	HELOS	94,18 0,19	3,91 0,07	0,68 0,05	0,65 0,05	0,36 0,03	0,21 0,08	0,01 0,001	0	0
БЛП-2	Паспорт	83,78	9,52	2,19	0,74	1,27	1,65	0,47	0,38	0
	HELOS	79,55 0,09	11,17 0,04	2,53 0,01	2,62 0,01	1,81 0,01	1,91 0,02	0,33 0,01	0,10 0,001	0
ГБПг-1	Паспорт	78,56	10,38	2,57	1,47	1,79	2,72	1,43	0,55	0,53
	HELOS	82,25 0,23	9,21 0,04	2,08 0,01	2,2 0,02	1,59 0,03	1,99 0,11	0,49 0,06	0,16 0,02	0,04 0,01
СЧС-1	Паспорт	88,31	7,86	1,75	0,69	0,77	0,37	0,11	0,38	0,02
	HELOS	95,59 0,19	3,46 0,09	0,39 0,04	0,35 0,04	0,15 0,03	0,06 0,02	0	0	0
СЛг-1	Паспорт	88,2	7,3	1,6	1,23	1,42	0,14	0,06	0,04	0,03
	HELOS	92,3 0,04	5,33 0,02	0,80 0,004	0,77 0,01	0,41 0,004	0,37 0,01	0,02 0,004	0	0

Таблица 7
 Массы представительных навесок ГСО природных сред

Элемент	Ед. измерения содержания	Стандартный образец							
		БИЛ-1		БИЛ-2		СЧС-1		СЛГ-1	
		Аттестованное / рекоммендованное содержание	Представительная навеска, г	Аттестованное / рекоммендованное содержание	Представительная навеска, г	Аттестованное / рекоммендованное содержание	Представительная навеска, г	Аттестованное / рекоммендованное содержание	Представительная навеска, г
Si	мас. %	28,52	0,320	29,17	0,190	28,58	0,400	26,9	0,180
Al		7,18	0,120	7,52	0,100	8,89	0,150	8,22	0,150
Mg		1,2	0,210	1,87	0,150	1,60	0,100	1,84	
Ca		1,32	0,130	5,06	0,380	0,81		0,76	0,180
Fe		4,91	0,100	3,77	0,100	3,90		5,23	0,100
Na		1,45		2,31	0,150	0,71		0,95	0,230
K		1,83	0,075	1,25	0,100	3,1		2,4	0,100
Mn	3100	0,100	930	0,075	440	850			
Ti	4140	0,075	4560	0,100	5460	5280			
Ba	710	0,120	530	0,075	720	376			
Li	37	0,150	8,5		56	50			
P	1500	0,075	506	0,075	375	500			
B	34		12		103	118			
Ni	54		31	39	50				
Co	18		17	13	20				
V	110	0,075	105	0,075	148	122			
Cr	66		0,050		158	128	116		
W	4,3*	0,075	0,9*	0,150	3,5	3,3			
Mo	2,9		1,6	0,075	1,7	0,95			
Sn	3,2		3,7	2,2	3,2				
Ga	16	0,100	13	0,100	21	18			
Pb	21	0,075	14	0,075	8,2	14,9			
Cu	52		18	0,100	34	39			
Zn	96	0,050	64	0,075	96	97			
Ag	0,17*	0,075	0,04		0,1	0,47			
Sb	0,95*		0,4*		2*	1			
As	18	0,100	<0,05*	0,100	40	46			
Tl	0,6		<2*	0,150	0,9*	0,7*			
Ge	1,4		1,3	0,075	2,1	2,1			
Bi	<1*		<1*	0,15	0,29	0,2*			
Cd	<1*	0,120	0,5*	0,075	0,27	0,4			
Zr	156		204	0,100	176	176	0,075		
Nb	12	0,075	10		11	0,075	12	0,100	

Примечание.

Курсивом выделены рекомендованные содержания элементов; * – значение соответствует медиане выборки данных.

а данные Analysette 22 такой картины не дали. Отличающиеся аналогичным образом распределения были получены для черносланцевой руды СЛг-1 по измерениям, выполненным на лазерных анализаторах. Так как все измерения свидетельствовали о том, что частицы размером <50 мкм составляют более 95 %, различия в распределениях были признаны несущественными [9].

Новые данные, полученные методом лазерной дифракции на анализаторе HELOS/BR, характеризуют порошки СО черносланцевых пород как более мелкие (табл. 6). По новым измерениям гранулометрический состав порошка гранат-биотитового плагиогнейса тоже описывается как более мелкий, так как количество частиц размером более 63 мкм составило менее 1 % (по паспортным данным ~2,5 %).

Оценки гранулометрических составов природных сред, представленных метаморфическими породами и осадками озера Байкал, которые были выполнены ранее при изготовлении стандартных образцов и в настоящее время на лазерном дифракционном анализаторе HELOS, даны в табл. 6. Следует отметить, что для этих образцов фиксируется минимум количества частиц для фракции +40...–45 мкм. Небольшое количество частиц размером >71 мкм наблюдается для образцов ГБПг-1 и БИЛ-2, ~1,1 и 0,1 % соответственно. Для СО БИЛ-1, СЧС-1 и СЛг-1 частицы >63 мкм составляют менее 0,03 % от общей массы навесок.

Таким образом, уточненные новыми измерениями для измельченного природного вещества гранулометрические составы не могут исказить результаты химического анализа. Дополнительным свидетельством, подтверждающим однородность порошков, являются массы минимальных представительных навесок материала этих ГСО (табл. 7), рассчитанные согласно [2] по данным прямого дугового атомно-эмиссионного анализа для 33 элементов в навесках

150, 120, 100, 75 и 50 мг [10]. Полученные результаты гарантируют правомерность использования изученных СО по их целевому назначению для современных аналитических методов (методик), применяющих небольшие навески.

Выводы

Применение лазерного дифракционного анализатора HELOS с воздушным диспергированием сыпучих материалов RODOS/M для точного и экспрессного измерения гранулометрических составов порошкового вещества стандартных образцов состава природных сред наиболее эффективно по сравнению с другими ранее использованными способами и приборами аналогичного назначения.

Установлена слабая зависимость результатов измерения гранулометрического состава от массы порошка, вводимой в прибор, и минерального состава СО.

Многомодальные распределения частиц по размерам наглядно отражают различия в минеральном и химическом составе исследованных СО, а также индивидуальные особенности поведения при измельчении минеральных фаз каждого порошка.

Показано, что с момента приготовления вещества гранулометрический состав материала магматических и метаморфических СО не изменился за 45 лет, осадков озера Байкал – за 25 лет.

Однородность вещества изученных стандартных образцов подтверждена малыми величинами представительных навесок (0,050–0,100 г) для широкого круга элементов, определяемых современными инструментальными аналитическими методами.

Использование лазерных дифракционных анализаторов типа HELOS позволяет аттестовать гранулометрический состав порошков стандартных образцов как повторяемую во времени метрологическую характеристику.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лонщик С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1988. 277 с.
2. Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / В.Г. Хитров [и др.]. М.: Наука, 1985. 302 с.
3. ISO Guide 35:2006 Reference materials – General and statistical principles for certification.
4. ГОСТ Р 8.691–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток / ISO Guide 31:2000 Reference materials – Contents of certificates and labels.
5. Каталог стандартных образцов [Электронный ресурс] // ИГХ СО РАН [сайт]. URL: www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html (дата обращения: 03.06.2014).
6. Fritsch [сайт]. URL: www.fritsch-sizing.ru (дата обращения 03.12.2014).
7. ЗАО «Научные приборы» [сайт]. URL: www.sinstr.ru (дата обращения: 03.12.2014).
8. Sympatec GmbH [сайт]. URL: www.sympatec.com (дата обращения: 08.06.2014).
9. “Multi-Element Reference Samples of Black Shale” / L.L. Petrov [et al.] // Geostandards Newsletter – The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2004. Vol. 28. No 1. P. 89–102.
10. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, Ю.А. Забанов, А.Е. Бусько // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1(II). С. 22–29.

STUDY OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF ENVIRONMENT CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

I.E. Vasilyeva*, D.S. Tausensev**, A.E. Bus'ko*, P.V. Zemlyenko**,
E.V. Shabanova*, Yu.A. Zabanov', S.N. Manokhina*

* Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
ulitsa Favorskogo, 1a, Irkutsk, 664033, Russian Federation
E-mail: vasira@igc.irk.ru

** Sympatec GmbH
ulitsa Narodnoi Voli, 65, office 400, Yekaterinburg, 620026, Russian Federation
E-mail: DTausenev@Sympatec.com

One of the most important stages of the developing certified reference materials (CRM) of solid natural samples is to describe a particle size distribution of prepared powders. The particle size distribution affects the degree of material homogeneity and the value representative of the analytical sample mass. The collection of CRMs was being produced at the Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS through a long time span; therefore the grain-size compositions of the CRM powders were measured by different instrumental methods and assessed at different scales. The laser diffraction analyzer HELOS/BR was employed to accurately and rapidly measure the grain-size composition of CRM natural sample powders. New measurements confirm that the particle size distribution of CRMs of magmatic and metamorphic rocks and sediments of Lake Baikal developed 45 and 25 years ago, accordingly have not changed fundamentally. The multimodal distributions of particle sizes of investigated CRMs clearly reflect the differences in mineral and chemical compositions. Aggregating of the particles of different composition and origin during long-term storage of powders is not observed. The measurement results of particle size compositions of the CRM powders show a slight dependence on the weight put into the device, as well as its mineral composition. The homogeneity of the substance of studied standard samples was confirmed by low quantities of representative sub-samples (0.075-0.100 g) for a wide range of elements determined by modern instrumental analytical methods. The use of laser diffraction analyzers type HELOS could help to certify the particle size composition of CRM powder as repeatable metrological characteristic.

Key words: certified reference materials, natural samples, grain-size composition, laser diffraction analyzer HELOS/BR, representative sample.

✓ **When quoting reference:** Vasilyeva I.E., Tausensev D.S., Bus'ko A.E., Zemlyenko P.V., Shabanova E.V., Zabanov Yu.A., Manokhina S.N. *Izuchenie granulometricheskogo sostava standartnykh obraztsov prirodnykh sred* [Study of particle size distribution of environment certified reference material]. *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2015, no. 1, pp. 39–49. (In Russian).

REFERENCES:

1. Lontsikh S.V., L.L. Petrov. *Standartnye obraztsy sostava prirodnykh sred* [Reference materials of natural environments]. Novosibirsk, Nauka. Sib. otdelenie, 1988. 277 p. (In Russian).
2. V.G. Khitrov et al. *Nadezhnost' analiza gornyykh porod (fakty, problemy, resheniia)* [Reliability analysis of rocks (facts, problems, solutions)]. Moscow, Nauka, 1988. 302 p. (In Russian).
3. ISO Guide 35:2006 Reference materials – General and statistical principles for certification.
4. *GOST R 8.691–2010 Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Standartnye obraztsy materialov (veshchestv). Soderzhanie pasportov i etiketok* [ISO Guide 31:2000 Reference materials – Contents of certificates and labels]. Moscow, Standartinform, 2010. (In Russian).
5. Katalog standartnykh obraztsov [Reference materials catalogue]. *A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS* www.igc.irk.ru. Available at <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> (accessed 03 June 2014).
6. FRITSCH. Available at <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> (accessed 03 December 2014).
7. ZAO Nauchnye pribory [CJSC “Scientific instruments”]. Available at <http://www.sinstr.ru> (accessed 03 December 2014).
8. Sympatec GmbH. Available at <http://www.sympatec.com> (accessed 08 June 2014).
9. Petrov L.L., Kornakov Y.N., Korotaeva I.Ya., Anchutina E.A., Persikova L.A., Susloparova V.E., Fedorova I.N., Shibanov V.A. Multi-Element Reference Samples of Black Shale. *Geostandards Newsletter – The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 2004, vol. 28, no 1, pp. 89–102.
10. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Zabanov Yu.A., Bus'ko A.E. *Primenenie MAES dlia issledovaniia veshchestva standartnykh obraztsov sostava prirodnykh i tehnogennykh sred* [The Use of MAES in the Study of Reference Standard Materials of Natural and Man-Made Composition]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov – Plant Laboratory. Diagnosis materials*, 2015, vol. 81, no 1 (II), pp. 22–29. (In Russian).

ВОПРОСЫ ВЕДЕНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕЕСТРА УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

ASPECTS OF APPROVED PATTERN REFERENCE MATERIALS STATE REGISTER MAINTENANCE

УДК 006.9:53.089.68

Агишева С.Т.

Информация об авторе

Руководитель группы ведения
Государственного реестра утвержденных типов
стандартных образцов и банка данных
«Стандартные образцы РФ»,
ведущий инженер ФГУП «УНИИМ»

Российская Федерация, 620000,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел./факс: +7 (343) 355-31-71
E-mail: lana@uniim.ru

Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов (Госреестр СО) является разделом Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов» и предназначен для регистрации стандартных образцов, типы которых утверждены Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). Порядок ведения Госреестра СО и регистрации утвержденных типов стандартных образцов (ГСО) изложен в ПР 50.2.020–2007 «ГСИ. Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов. Порядок ведения».

Цели ведения Госреестра СО:

- учет и регистрация в установленном порядке стандартных образцов утвержденных типов, предназначенных для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, а также стандартных образцов, не предназначенных для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, утвержденных по представлению юридическими лицами в добровольном порядке;
- создание централизованного фонда документов Госреестра СО и информационных данных о стандартных образцах, допущенных к выпуску и применению на территории Российской Федерации, изготовителях стандартных образцов, испытательных центрах стандартных образцов;
- учет выданных свидетельств об утверждении типа стандартных образцов;
- организация информационного обслуживания с применением современных технологий заинтересованных юридических и физических лиц, в том числе посредством ведения раздела Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов».