

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

УДК 543.4:543.062:550.4

СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД, РУД, ПОЧВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ

© И. Н. Ваганов, Б. В. Фунтиков¹*Статья поступила 28 февраля 2014 г.*

С целью выявления и интерпретации слабых геохимических сигналов необходимо определять многие химические элементы на уровне кларковых содержаний и ниже, что невозможно без использования стандартных образцов (СО) химического состава различных сред: как многокомпонентных СО — при анализах горных пород, почв, донных отложений, так и аттестованных на 2–5 компонентов — при анализе различных видов руд. Описаны созданные в лабораториях Аналитического центра Бронницкой гелио-геохимической экспедиции (БГГЭ) ФГУП «ИМГРЭ» 16 действующих ГСО горных пород, почв и руд, которые признаны в странах СНГ международными стандартными образцами. В лабораториях геологической отрасли в качестве образцов сравнения также используют искусственные аттестованные смеси («спектральные эталоны»), по своему составу близкие различным естественным горным породам и аттестованные на широкий круг (до 40–45) элементов. В Аналитическом центре Бронницкой экспедиции по специально разработанной методике предприятия созданы комплекты «специальных эталонов», таких как «гранит», «ультраосновная порода» (на алюмосиликатной основе), «известняк», «доломит» (на карбонатной основе), «пирит» (на сульфидно-силикатной основе). Два комплекта «эталонов», а именно «гранит» и «ультраосновная порода», аттестованы в ранге отраслевых СО.

Ключевые слова: стандартные образцы химического состава природных объектов; аналитическое обеспечение геологоразведочных работ; искусственные аттестованные смеси; комплекты «спектральных эталонов»; многоэлементный спектральный анализ.

На территории России в настоящее время геологи и геохимики занимаются поисками рудных объектов на больших глубинах, а также под мощным чехлом перекрывающих отложений. Поэтому поверхностное геохимическое опробование по вторичным и первичным ореолам ставит перед аналитиками и геологами проблему выявления и интерпретации чрезвычайно слабых геохимических сигналов.

Геохимическое изучение площадей, выявление аномальных геохимических полей и последующее выделение перспективных участков в таких условиях напрямую связаны с необходимостью определения многих химических элементов (как рудных, так и элементов-индикаторов рудных металлов) на уровне кларковых содержаний и ниже. Это Cu, Zn, Pb, Ag, Au, Pt, Pd, W, Mo, Co, Ni, Cr, Bi, Nb, As, Sb, V, Sn, Hg, Cd, Zr, Ti и многие другие [1]. Экспрессность и дешевизну аналитических работ в данном случае традиционно обеспечивает общепринятый в геологической отрасли приближенно-количественный спектральный метод анализа (ПКСА) [1].

Эффективность геолого-поисковых и разведочных работ в огромной мере зависит от качества их аналитического обеспечения, которое предоставляет результаты для дальнейшей геолого-геохимической интерпретации.

Количественный анализ природных объектов опирается на использование стандартных образцов химического состава различных сред: как многокомпонентных СО — при анализе горных пород, почв, донных отложений, так и аттестованных на 2–5 компонентов — при анализе различных видов руд. Вот пример типичного набора компонентов и элементов, содержание которых аттестовано в СО горной породы метаморфический сланец ССЛ-1 ГСО 3191–85 (ГЕОХИ РАН, 1997): SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, ППП, B, Ba, Be, V, Cr, Cu, Zr, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Co, Ce, Zn, Yb, Y. В ГСО обязательно должны быть охарактеризованы главные породообразующие окислы, ППП, а также, по возможности, присутствующие в породе рудные химические элементы. Каждый, кто сталкивался с созданием и аттестацией ГСО, понимает, какое количество межлабораторных сличений (экспериментов) необходимо для корректной аттестации СО и каких затрат это требует.

¹ Бронницкая ГГЭ ФГУП «ИМГРЭ», Московская обл., пос. ст. Бронницы, Россия; e-mail: bvfunt@rambler.ru

Следует учесть и то, что далеко не всякая лаборатория может качественно выполнить определение вышеперечисленных компонентов и элементов.

Огромное разнообразие резко отличающихся по химическому составу природных интрузивных, осадочных, метаморфических, метасоматических пород требует использования при анализе их собственных СО, т.е. различного рода гранитов, диоритов, габброидов, лав и вулканических туфов, гнейсов, сланцев, песчаников, карбонатных пород, древних и современных рыхлых отложений различного генезиса и состава, а также разнообразных руд. Наличие таких СО напрямую влияет на качество анализа геологических проб. Номенклатура же стандартных образцов горных пород, применяемых при проведении лабораторных исследований, стала за последние десятилетия весьма ограниченной. Авторы уже много раз писали [2, 3 и др.] о необходимости повторного выпуска СО, ставших непригодными, и создания новых типов ГСО пород, руд, почв и других природных объектов. В свое время в решениях III Всероссийской научно-техниче-

ской конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (сентябрь 2011 г.) была справедливо отмечена необходимость формирования ведомственных целевых программ создания стандартных образцов. Это в полной мере относится и к сфере недропользования. Однако с тех пор практически ничего не изменилось.

Лаборатории Аналитического центра Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ФГУП «ИМГРЭ» уже более полувека выполняют для геологической службы страны задачу аналитического обеспечения геологоразведочных работ. В БГГЭ работы по созданию стандартных образцов состава проводят с 1970 г. За эти годы было разработано более 20 ГСО горных пород, руд, почв. Материал некоторых ГСО уже израсходован, поэтому в настоящее время в сотрудничестве с ФГУП «УНИИМ» лишь для 16 из них продлены свидетельства об утверждении типа ГСО (табл. 1).

Лабораторией физико-химических методов анализа в 2013 г. также продлен срок действия стандартного образца химического состава «Апатитовый концен-

Таблица 1. Сведения о созданных в АЦ БГГЭ стандартных образцах

Наименование СО	Номер по реестру	Год продления срока действия свидетельства СО	Элементы (компоненты), содержание которых аттестовано в СО
Стандартные образцы химического состава горных пород			
Кимберлит КДА	ГСО 8041–94	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , FeO, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, CO ₂ , PPP, Li, Rb, Sr, Cr, Cu, Zn, Ni, Co, V, Zr, Nb
Кимберлит КМБ	ГСО 8042–94	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , FeO, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, CO ₂ , PPP, Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, V, Zr, Nb
Карбонатит	ГСО 4390–88	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, Fe ₂ O _{3общ} , FeO, TiO ₂ , MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , CO ₂ , S _{общ} , F, PPP, Sr, Zn, Zr, Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , La, Ce, Y
Пегматит-2	ГСО 6318–92	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , FeO, CaO, MgO, MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , F, PPP, Be, Li, Rb, Cs, Ga, Ge, Nb, Ta, Zn, Cr, V, Sr, Sn, Zr
Гранитоид-2Б	ГСО 707–75	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O _{3общ} , FeO, CaO, MnO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , CO ₂ , S _{общ} , Cs ₂ O, Rb ₂ O, Li ₂ O, PPP, Be, Zr
Стандартные образцы химического состава почв			
Почва чернозем пахотный слой ПЧП-1	ГСО 8043–94	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Zr
Почва чернозем подпахотный слой ПЧС-2	ГСО 8044–94	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Zr
Почва тундровая ПКП	ГСО 7184–95	2012	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Zr, Nb, Ba
Почва дерново-подзолистая ПДП	ГСО 7185–95	2012	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Zr
Почва лессовая ПЛТ	ГСО 7186–95	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, CO ₂ , PPP, Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Zr
Почва лессовый суглинок (солончак) ПСТ	ГСО 7187–95	2011	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, CO ₂ , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Zr
Почва дерново-подзолистая ПДПВ	ГСО 8097–2002	2012	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , F, PPP, Ni, Rb, Sr, Pb, Cr, Zr
Стандартные образцы химического состава руд металлов и нерудного сырья			
Апатит АР	ГСО 2463–82	2011	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O _{3общ} , FeO, CaO, MgO, P ₂ O ₅ , MnO, Na ₂ O, K ₂ O, SrO, F, Σ(TR)O ₃ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , P ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃
Фосфорит	ГСО 4115–87	2011	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MnO, MgONa ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , CO ₂ , S _{общ} , Cu, Ni, Pb, Co, Zn, F
Фосфорит «Каратау»	ГСО 4480–89	2011	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O _{3общ} , CaO, MnO, MgONa ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , CO ₂ , S _{общ} , SrO, F, PPP
Руда слюдисто-полево-шпат-гентельвиновая	ГСО 2156–81	2011	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , F _{общ} , F, Be, Zn, Cu, Cd, Ta, Nb, Li, Rb, Cs, Tl

трат», который аттестован в ранге отраслевого стандартного образца «Апатитовый концентрат» (ОСО № 361-07).

Геологическое доизучение площадей (ГДП) различного масштаба, опережающие геохимические работы (ОГХР), геолого-съёмочные, поисковые, разведочные и оценочные работы, проводимые в нашей стране, сопровождаются отбором многих сотен тысяч проб ежегодно. В связи с этим предприятия геологической отрасли остро нуждаются в выполнении приближенно-количественного спектрального атомно-эмиссионного анализа (ПКСА) на широкий круг элементов [1, с. 83], поскольку это наиболее экспрессный и обладающий низкой себестоимостью метод из применяемых ныне в отечественной геологии. Указанный метод обеспечивает одновременное определение 40 – 45 элементов. Поэтому, кроме непосредственного решения геолого-геохимических, разведочных, поисковых задач, геологи и аналитики широко используют ПКСА при выборе метода последующего количественного анализа, поскольку ПКСА позволяет оценить состав основы пробы, наличие как рудных, так и мешающих элементов и уровень их содержаний.

ПКСА выполняют по методикам предприятия, разрабатываемым в конкретных лабораториях, пределы обнаружения при этом различны. Многие лаборатории используют методику БГГЭ-МП-9С, разработанную в АЦ БГГЭ (Методика полуколичественного спектрального анализа проб горных пород, почв, донных отложений и зол растений для определения в них массовой доли элементов спектральным методом вдувания порошка в плазму дуги трехфазного тока).

В ходе анализа выполняют следующие операции. Навеску анализируемой пробы массой 0,5 г, истертую до крупности не более 0,074 мм, набивают в пуансон, который помещают в фиксирующее отверстие на дозирующем устройстве, находящемся над центром трех горизонтально расположенных угольных электродов. Дозирующее устройство включается автоматически после поджига дуги, проба за счет просыпки равномерно поступает в плазму трехфазной дуги переменного тока в течение 25 – 30 с.

На каждой спектрограмме фотографируют спектры образцов сравнения, что позволяет следить за изменениями условий проведения анализа.

Содержания 40 элементов при полуколичественном анализе оценивают визуально при помощи микроскопов-бинокляров с использованием спектров образцов сравнения.

Диапазоны определяемых содержаний ряда элементов методом ПКСА (методика БГГЭ-МП-9С) приведены ниже:

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний, %
Бор	0,0005 – 0,1
Бериллий	0,0001 – 0,1
Барий	0,01 – 3
Ванадий	0,0001 – 0,1

Висмут	0,0001 – 0,03
Вольфрам	0,0003 – 0,1
Гафний	0,003 – 0,1
Германий	0,0001 – 0,01
Галлий	0,0001 – 0,1
Золото	0,0003 – 1
Иттрий	0,0003 – 0,03
Иттербий	0,0001 – 0,003
Индий	0,0003 – 0,03
Кобальт	0,00005 – 0,1
Кадмий	0,0003 – 0,1
Литий	0,003 – 0,3
Лантан	0,003 – 0,1
Молибден	0,00005 – 0,03
Марганец	0,0003 – 1
Мышьяк	0,01 – 1
Медь	0,0001 – 1
Никель	0,0001 – 1
Ниобий	0,0003 – 0,1
Олово	0,0001 – 0,1
Ртуть	0,01 – 0,1
Свинец	0,0001 – 1
Стронций	0,003 – 1
Сурьма	0,003 – 0,3
Серебро	0,000005 – 0,01
Скандий	0,0001 – 0,01
Титан	0,0005 – 1
Торий	0,03 – 1
Тантал	0,01 – 0,1
Таллий	0,0003 – 0,03
Уран	0,03 – 1
Фосфор	0,1 – 3
Хром	0,0003 – 1
Цирконий	0,001 – 0,3
Цинк	0,001 – 1
Церий	0,01 – 0,1

При проведении ПКСА аналитикам часто приходится сталкиваться с пробами неизвестного состава, для которых отсутствует даже краткое наименование анализируемых пород. Бывают случаи, когда заказчики вовсе не указывают названия пород либо дают неверные названия. Это обязывает аналитиков иметь достаточно универсальную методику или же вносить нужные коррективы в процессе проведения многоэлементного анализа. Правильность результатов анализа при визуальной (или компьютерной) оценке почеркных линий в значительной мере зависит от правильного подбора используемых образцов сравнения, близких по составу к анализируемым пробам [4]. Поскольку ГСО либо ОСО с нужным набором элементов не существует, при выполнении ПКСА на 40 элементов в лабораториях отрасли в качестве образцов сравнения при визуальной расшифровке спектрограмм в первую очередь используют искусственные аттестованные смеси («спектральные эталоны»), по своему составу близкие различным естественным горным породам и аттестованные на широкий круг химических элементов. «Спектральные эталоны» («эталонные образцы анализируемого материала», в которых содержания определяемых элементов установлены достаточно точно» [5], традиционно применяют в лабораториях геологи-

ческой отрасли [5 – 8]. С 60 – 70-х годов XX века во многих лабораториях страны были востребованы «спектральные эталоны (эталонные порошки)» [6, с. 130 – 136], созданные в БГГЭ. Аналитический центр Бронницкой экспедиции по специально разработанной методике предприятия (Методика изготовления стандартных образцов предприятия (эталонов) из разных основ, БГГЭ-МП-13С) на протяжении многих десятилетий регулярно проводит кропотливые, трудоемкие, дорогие, сложные, но крайне необходимые работы по созданию комплектов «спектральных эталонов» — образцов предприятия, таких как «гранит», «ультраосновная порода» (на алюмосиликатной основе), «известняк» и «доломит» (на карбонатно-силикатной основе), «пирит» (на сульфидно-силикатной основе). Эти комплекты обязательно аттестуют в ранге СОП.

Для приготовления основ подбирают химические реактивы и природные компоненты, содержащие минимум примесей определяемых элементов. Поэтому используют химические реактивы квалификации хч и осч.

Для приготовления эталонов используют элементы, как правило, в виде следующих химических соединений: CuSO_4 (безводный), NaAsO_2 , TiO_2 , Mn_2O_3 , BaO (BaSO_4), ZnO , SrO , Li_2CO_3 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 (без Co), Sb_2S_3 , PbS , H_3BO_3 , V_2O_5 , Co_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , HgS , BeO , Ga_2O_3 , WO_3 , CdS , Ta_2O_5 , CeO_2 , HfO_2 , Za_2O_3 , Bi_2O_3 , Ti_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 (MaS_2), AgNO_3 , GeO_2 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Zi_2CO_3 .

Элементы группируют в «эталон» по концентрации, которая позволяет не перенасыщать спектры ли-

ниями. Интервал содержаний вводимых элементов оптимален для их спектрального определения. Нижняя граница определяемых содержаний лимитирована либо чувствительностью метода, либо кларковым содержанием в земной коре. Верхняя граница определяется возможностью достоверного визуального определения или наиболее вероятным присутствием элемента в природных объектах, как, например, для галлия, германия, скандия и др. Очень важно, чтобы «спектральные эталоны» давали возможность определения элементов во всех необходимых диапазонах.

Каждый комплект БГГЭ из 9 эталонов (0-й эталон — чистая основа) обеспечивает определение элементов во всем диапазоне содержаний.

В 2012 г. комплект эталонов «гранит» был аттестован совместно с Метрологической службой ФГУП «ВИМС» в ранге СОС № 493-(1 – 10).(0 – 8)-11 (табл. 2). В 2013 г. выполнены работы по такой же аттестации комплекта «ультраосновная порода» — СОС № 579-13 (табл. 3).

Комплекты «пирит» (на сульфидно-силикатной основе), «известняк» и «доломит» (на карбонатно-силикатной основе) охарактеризованы в табл. 4 – 6.

Стандартные образцы и «спектральные эталоны» производства АЦ Бронницкой геолого-геохимической экспедиции постоянно востребованы в лабораториях Геологической службы Российской Федерации и многих других, выполняющих анализ на 20 – 40 элементов.

Различные российские организации (ГЕОХИ РАН, ФГУП «ВИМС», НИИПФ ИГУ, ГЕОХИ СО РАН, ТулНИГП, ОАО «СИБЦВЕТМЕТНИИПРОЕКТ», БГГЭ

Таблица 2. Аттестованное содержание элементов в комплекте «спектральных эталонов» «гранит» СОС № 493-(1 – 10). (0 – 8)-11

Номер эталона	Содержание элементов (% масс)													
	Sr	Cd, Be	Ag	Ba	Sb	Y, Tl, Bi	As, Hg	Hf, La, Ta, W, Ce, Nb	Sc, Ge	In	Yb	Zn	Cu	
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0002	
1	0,0003	0,00003	0,000003	0,003	0,0003	0,00003	0,003	0,0003	0,00003	0,0003	0,00003	0,0003	0,0005	
2	0,001	0,0001	0,00001	0,01	0,001	0,0001	0,01	0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,001	0,0012	
3	0,003	0,0003	0,00003	0,03	0,003	0,0003	0,03	0,003	0,0003	0,003	0,0003	0,003	0,0032	
4	0,01	0,001	0,0001	0,1	0,01	0,001	0,1	0,01	0,001	0,01	0,001	0,01	0,01	
5	0,03	0,003	0,0003	0,3	0,03	0,003	0,3	0,03	0,003	0,03	0,003	0,03	0,03	
6	0,1	0,01	0,001	1	0,1	0,01	1	0,1	0,01	—	—	0,1	0,1	
7	0,3	0,03	0,003	3	0,3	0,03	—	—	—	—	—	0,3	0,3	
8	1	0,1	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	
	Ni	Mn	Pb	Ti	Cr	Co	Sn	V	Li	Mo	B	Zr	Ca	
0	0,0007	0,0035	0,0003	0,0020	0,0010	0,00010	0,0001	0,0002	—	0,00005	0,0011	—	0,0001	
1	0,0010	0,0038	0,0006	0,0023	0,0013	0,00013	0,0001	0,0002	—	0,00008	0,0015	0,0003	0,0004	
2	0,0017	0,0045	0,0013	0,0030	0,0020	0,00020	0,0002	0,0003	0,001	0,00015	0,0021	0,001	0,0011	
3	0,0037	0,0065	0,0033	0,0050	0,0040	0,0004	0,0004	0,0005	0,003	0,00035	0,0041	0,003	0,0031	
4	0,01	0,014	0,01	0,012	0,011	0,001	0,0011	0,001	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	
5	0,03	0,034	0,03	0,032	0,031	0,003	0,0031	0,003	0,03	0,003	0,03	0,03	0,03	
6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	
7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,03	0,03	0,03	0,3	0,03	—	0,3	—	
8	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	—	—	—	—	—	

Примечание. 1. 0 — основа (нулевой эталон), содержание примесей в котором определено методом добавок.

2. Состав основы, %: Al_2O_3 — 18; Na_2CO_3 — 4; CaO — 5; MgO — 2; Fe_2O_3 — 3; SiO_2 — 68.

ФГУП «ИМГРЭ» и др.) имеют и предлагают пользователям стандартные образцы состава ограниченного перечня пород, почв, донных отложений, руд, концентратов. Но это главным образом сохранившиеся СО советского периода с периодически продлеваемыми сроками действия. Их материал постепенно исчерпывается, а перечень неуклонно сокращается. Поэтому для российской геологии остается чрезвычайно на-

сущной задача создания новых типов государственных и отраслевых СО многообразных по генезису и составу горных пород, с которыми имеют дело геологоразведчики при изучении недр страны. Приобретение химических реактивов квалификации хч и осч, изготовление и аттестация стандартных образцов и «спектральных эталонов» в ранге СОП, ГСО и ОСО — процессы весьма дорогие, трудозатратные и

Таблица 3. Аттестованное содержание элементов в комплекте «спектральных эталонов» «ультраосновная порода» ОСО № 579-13

Номер эталона	Содержание элементов (% масс.)											
	Zn, Sr	Cd	Ag	Cu	Cr	Mn	Pb	Ti	Ni	V, Sn	Co	Ba
0	—	—	—	0,0004	0,0007	0,007	0,0006	0,002	0,0003	0,0001	0,00005	—
1	0,0003	0,00003	0,000003	0,0007	0,001	0,0073	0,0009	0,0023	0,0006	0,00013	0,00008	0,003
2	0,001	0,0001	0,00001	0,0013	0,0017	0,008	0,0015	0,003	0,0012	0,0002	0,00014	0,01
3	0,003	0,0003	0,00003	0,0033	0,0035	0,01	0,0033	0,005	0,0032	0,0004	0,00034	0,03
4	0,01	0,001	0,0001	0,01	0,01	0,016	0,007	0,011	0,01	0,001	0,001	0,1
5	0,03	0,003	0,0003	0,03	0,03	0,035	0,02	0,03	0,03	0,003	0,003	0,3
6	0,1	0,01	0,001	0,1	0,1	0,1	0,07	0,1	0,1	0,01	0,01	1
7	0,3	0,03	0,003	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,03	0,03	3
8	1	0,1	0,01	1	1	1	0,7	1	1	0,1	0,1	—
	Sb, Li, Zr	Y, Bi, Tl	Mo	As, Hg	Hf, La, Ta, W, Ce, Nb	B	Ga	Sc, Ge	P	In	Yb	Be
0	—	—	0,00004	—	—	0,0006	0,0001	—	—	—	—	—
1	0,0003	0,00003	0,00007	0,003	0,0003	0,0009	0,0004	0,00003	0,03	0,0003	0,00003	0,00001
2	0,001	0,0001	0,00014	0,01	0,001	0,0015	0,001	0,0001	0,1	0,001	0,0001	0,00007
3	0,003	0,0003	0,00033	0,03	0,003	0,0033	0,003	0,0003	0,3	0,003	0,0003	0,0002
4	0,01	0,001	0,001	0,1	0,01	0,01	0,01	0,001	1	0,01	0,001	0,0007
5	0,03	0,003	0,003	0,3	0,03	0,03	0,03	0,003	3	0,03	0,003	0,002
6	0,1	0,01	0,01	1	0,1	0,1	0,1	0,01	—	—	—	0,007
7	0,3	0,03	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07

Примечание. Состав основы, %: Al_2O_3 — 7; MgO — 21; Na_2CO_3 — 2; Fe_2O_3 — 8; CaO — 11; SiO_2 — 50; K_2CO_3 — 1.

Таблица 4. Содержание элементов в комплексных «эталонах» для ПКСа серии «УГОЛЁК-ПИРИТ» с повышенным содержанием Fe_2O_3

Номер эталона	Sr, Ti, S	Cr, Pb	Cu	Mn	Ni	Co	Be, Cd, V	Ag	Li, Ba	Zn
0	—	0,0004	0,0005	0,03	0,001	0,0001	—	—	—	0,003
1	0,0003	0,0006	0,0008	0,03	0,0013	0,00013	0,00003	$3 \cdot 10^{-6}$	0,003	0,005
2	0,001	0,0012	0,0014	0,03	0,002	0,0002	0,0001	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01	0,012
3	0,003	0,003	0,0034	0,033	0,004	0,0004	0,0003	$3 \cdot 10^{-5}$	0,03	0,032
4	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,001	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1	0,1
5	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03	0,003	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,3
6	0,1	0,1	0,1	0,12	0,1	0,01	0,01	$1 \cdot 10^{-3}$	1	1
7	0,3	0,3	0,3	0,31	0,3	0,03	0,03	$3 \cdot 10^{-3}$	3	3
8	1	1	1	1	1	0,1	0,1	$1 \cdot 10^{-2}$	—	—
	Zr	Y, Bi, Tl, Mo	As, Sb, Hg	Ge, Sc	Nb, W, La, B	Ga	P	Ce, Ta, Hf	In	Yb
0	0,004	—	—	—	—	0,0003	—	—	—	—
1	0,004	$3 \cdot 10^{-5}$	0,003	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,0006	0,03	0,003	0,0003	$3 \cdot 10^{-5}$
2	0,005	$1 \cdot 10^{-4}$	0,01	$1 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,0012	0,1	0,01	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$
3	0,007	$3 \cdot 10^{-4}$	0,03	$3 \cdot 10^{-4}$	0,003	0,0032	0,3	0,03	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$
4	0,01	$1 \cdot 10^{-3}$	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,01	1	0,1	0,01	$1 \cdot 10^{-3}$
5	0,03	$3 \cdot 10^{-3}$	0,3	$3 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,03	3	0,3	0,03	$3 \cdot 10^{-3}$
6	0,1	$1 \cdot 10^{-2}$	1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,1	—	—	—	—
7	0,3	$3 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Состав основы, %: Al_2O_3 — 8,5; Na_2CO_3 — 2; CaO — 2,5; MgO — 1; Fe_2O_3 — 61; SiO_2 — 25.

сложные, включающие проведение межлабораторного эксперимента с целью подтверждения расчетных содержаний компонентов в аттестуемых образцах. Для отдельных лабораторий, загруженных выполнением анализов по заказам геологов, в условиях сегодняшней рыночной экономики такая трудоемкая работа и такие затраты нереальны. Поэтому продолжает оставаться актуальным создание государственных либо отраслевых целевых программ создания стандартных

образцов, которые могли бы объединить усилия и возможности конкретных лабораторий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. — М.: Недра, 1983. — 191 с.
2. Горская Н. С., Фунтиков Б. В. Стандартные образцы химического состава. Проблемы изготовления, переаттестации, применения / Сб. «Аналитические исследования», выпуск 4. — М.: ИМГРЭ, 2003. С. 99 – 103.

Таблица 5. Содержание элементов в комплексных «эталопах» для ПКСА серии «известняк»

Номер эталона	Zn, Cr, Ti	Sr	Mn	Ni	Cu, Pb	Co, V, Sn, Be, Cd	Ag	Ba	Sb, Li, Zr
0	—	0,02	0,07	0,0002	0,0005	—	—	—	—
1	0,0003	0,02	0,07	0,0005	0,0008	0,00003	$3 \cdot 10^{-6}$	0,003	0,0004
2	0,001	0,02	0,07	0,0012	0,0015	0,0001	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01	0,001
3	0,003	0,02	0,07	0,0032	0,0035	0,0003	$3 \cdot 10^{-5}$	0,03	0,003
4	0,01	0,03	0,08	0,01	0,01	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1	0,01
5	0,03	0,05	0,1	0,03	0,03	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,03
6	0,1	0,1	0,16	0,1	0,1	0,01	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,1
7	0,3	0,3	0,36	0,3	0,3	0,03	$3 \cdot 10^{-3}$	3	0,3
8	1	1	1	1	1	0,1	$1 \cdot 10^{-2}$	—	—
	As, Hg	Y, Mo, Tl, Bi	Hf, Ta, Ce, Ga, La, W, Nb	B	Sc, Ge	P	In	Yb	
0	—	—	—	0,001	—	—	—	—	—
1	0,003	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,001	$3 \cdot 10^{-5}$	0,03	0,0003	$3 \cdot 10^{-5}$	
2	0,01	$1 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	
3	0,03	$3 \cdot 10^{-4}$	0,003	0,004	$3 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	
4	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,011	$1 \cdot 10^{-3}$	1	0,01	$1 \cdot 10^{-3}$	
5	0,3	$3 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,03	$3 \cdot 10^{-3}$	3	0,03	$3 \cdot 10^{-3}$	
6	1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,1	$1 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	
7	—	$3 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	—	
8	—	—	—	—	—	—	—	—	

Примечание. Состав основы, %: кальцит (минерал) — 80; гранит искусственный — 20.

Таблица 6. Содержание элементов в комплексных «эталопах» для ПКСА серии «доломит»

Номер эталона	Sr	Zn	Ag	Co, Be, Cd	Cr, Pb	Sn, V	Ti	Cu	Mn	Ni	As, Sb
0	—	—	—	—	—	—	0,003	0,0006	0,07	0,004	—
1	0,0003	0,001	$3 \cdot 10^{-6}$	0,00003	0,0003	0,0001	0,0033	0,0009	0,07	0,004	0,001
2	0,001	0,0033	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,001	0,00033	0,004	0,0015	0,07	0,004	0,0033
3	0,003	0,01	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,003	0,001	0,006	0,0035	0,07	0,005	0,01
4	0,01	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,01	0,0033	0,013	0,01	0,08	0,007	0,033
5	0,03	0,1	$3 \cdot 10^{-4}$	0,003	0,03	0,01	0,033	0,03	0,1	0,013	0,1
6	0,1	0,33	$1 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,1	0,033	0,1	0,1	0,15	0,035	0,33
7	0,3	1	$3 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,3	0,1	0,3	0,3	0,36	0,1	1
8	1	3,3	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	1	0,33	1	1	1	0,33	—
	W, B	Y, Mo, Bi, Tl	Li, Hg, Zr	La	Nb	Ba	Hf, Ga, Ce, Ta	P	Ge, Sc	In	Yb
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0,0001	$3 \cdot 10^{-5}$	0,001	0,0003	$1 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,001	0,01	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0001	$3 \cdot 10^{-5}$
2	0,00033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0033	0,001	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,033	0,0033	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,00033	$1 \cdot 10^{-4}$
3	0,001	$3 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,003	$1 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,01	0,1	$3 \cdot 10^{-4}$	0,001	$3 \cdot 10^{-4}$
4	0,0033	$1 \cdot 10^{-3}$	0,033	0,01	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,33	0,033	0,33	$1 \cdot 10^{-3}$	0,0033	$1 \cdot 10^{-3}$
5	0,01	$3 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,03	$1 \cdot 10^{-2}$	1	0,1	1	$3 \cdot 10^{-3}$	0,01	$3 \cdot 10^{-3}$
6	0,033	$1 \cdot 10^{-2}$	0,33	0,1	$3,3 \cdot 10^{-2}$	3,3	—	—	$1 \cdot 10^{-2}$	—	—
7	0,1	$3 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Состав основы, %: кальцит (минерал) — 40; магнезит (минерал) — 40; гранит искусственный — 20.

3. Ваганов И. Н., Фунтиков Б. В. Создание и применение стандартных образцов и спектральных эталонов природных объектов для аналитических работ в геологической отрасли / Сб. трудов I Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Ч. I. — Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2013. С. 153 – 157.
4. Емельянова И. В., Шацман Э. И. Алгоритмическое и программное обеспечение интерпретации данных приближенно-количественного спектрального анализа / Геология и методика поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых Казахстана: Сб. статей. — Алма-Ата: КазИМС, 1988. С. 119 – 123.
5. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969. — 296 с.
6. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
7. Филимонов Л. Н., Полякова В. В. Об эталонах для спектрального анализа / Заводская лаборатория. 1959. Т. 25. № 8. С. 972 – 980.
8. Хохлов В. В. Многоэлементный спектральный анализ в геологии. — Л.: Недра, 1986. — 200 с.
2. Gorskaya N. S., Funtikov B. V. Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava. Problemy izgotovleniya, pereattestatsii, primeniya / Sb. «Analiticheskie issledovaniya». Issue 4. — Moscow: Izd. IMGRE, 2003. P. 99 – 103 [in Russian].
3. Vaganov I. N., Funtikov B. V. Sozdanie i primenenie standartnykh obraztsov i spektral'nykh étalonov prirodnnykh ob'ektov dlya analiticheskikh rabot v geologicheskoi otrasli / Proc. of the I Int. Sci. Conf. «Standard specimens in measurements and technologies». Part I. — Yekaterinburg: Izd. UNIIM, 2013. P. 153 – 157 [in Russian].
4. Emel'yanova I. V., Shatsman É. I. Algoritmicheskoe i programnoe obespechenie interpretatsii dannykh priblizhenno-kolichestvennogo spektral'nogo analiza / Geologiya i metodika poiskov i otsenki mestorozhdenii tverdykh poleznykh iskopayemykh Kazakhstana: Sb. statei. — Alma-Ata: Izd. KazIMS, 1988. P. 119 – 123 [in Russian].
5. Lontsikh S. V., Nedler V. V., Raikhbaum Ya. D., Khokhlov V. V. Spektral'nyi analiz pri poiskakh rudnykh mestorozhdenii. — Leningrad: Nedra, 1969. — 296 p. [in Russian].
6. Rusanov A. K. Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov. — Moscow: Nedra, 1978. — 400 p. [in Russian].
7. Filimonov L. N., Polyakova V. V. Ob étalonakh dlya spektral'nogo analiza / Zavod. Lab. 1959. Vol. 25. N 8. P. 972 – 980 [in Russian].
8. Khokhlov V. V. Mnogoélementnyi spektral'nyi analiz v geologii. — Leningrad: Nedra, 1986. — 200 p. [in Russian].

REFERENCES

1. Instruksiya po geokhimicheskim metodam poiskov rudnykh mestorozhdenii. — Moscow: Nedra, 1983. — 191 p. [in Russian].

УДК 535.434:519.237.7:54-31

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ТВЕРДОФАЗНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ¹

© Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, Н. Т. Галиуллина, М. Ахмади Дарякенари²

Статья поступила 4 февраля 2015 г.

Проведена оценка влияния варьируемых условий (ультразвуковой обработки и затемнения) на результаты измерений методом лазерной дифракции размеров частиц гидроксида и оксида алюминия, полученных электрохимически. Предложен алгоритм количественной метрологической оценки результатов измерений, включающий выявление видов погрешностей.

Ключевые слова: измерение размеров частиц; метод лазерной дифракции; метрологическая оценка; методика измерений; погрешности измерений.

Свойства дисперсных систем в значительной степени определяются характером распределения частиц по размерам. В современной лабораторной практике используют значительное число методов анализа гранулометрического состава, среди которых наибольшее распространение получили: микроскопический, седиментационный, ситовой и др. [1, 2]. Одной из актуаль-

ных задач, стоящих перед научно-исследовательскими и производственными лабораториями, является разработка методик измерений размеров частиц с заданной точностью и достоверностью. В последнее время требования к метрологическим параметрам измерений существенно возросли. В этой связи предпочтение при выборе способа измерения отдается современным прецизионным методам, к которым относится, например, лазерная дифракция.

Лазерная дифракция (ISO 13320:2009), также именуемая малоугловым светорассеянием, является приоритетным методом определения гранулометрического состава, используемым в различных отраслях

¹ Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014 – 2016 гг.

² ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия; e-mail: katrin-vv@mail.ru