УДК
543.427.4

Д.В. Юновидов, В.В. Соколов, Е.В. Бахвалова, В.А. Донских

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА. ЭФФЕКТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ОДНОРОДНОСТИ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Представлены результаты изучения однородности апатитового концентрата с целью дальнейшей разработки стандартного образца. Однородность исследовалась на примере распределения элементов Ca, P, Fe, Ti. Исследование проводилось методами рентгенофлуоресцентного анализа на диапазон элементов от P до Sr. Впервые для данных целей был использован и описан способ сканирующей рентгеновской микроскопии. Разработан методический подход к использованию сканирующей рентгеновской микроскопии для оценки однородности стандартного образца и выбору элемента-маркера, лимитирующего однородность. Описаны статистические процедуры анализа данных, полученных с помощь отечественного сканирующего рентгеновского микроскопа «РАМ-30μ», производства АО «Научные приборы». Проведено сравнение результатов разработанного методического подхода с классическими методиками оценки однородности, описанными в ГОСТ 8.531-2002 и ГОСТ 27872-88.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, апатитовый концентрат, однородность стандартного образца, однородность распределения элементов, сканирующая рентгеновская микроскопия, анализ больших данных, статистический анализ.

Введение. Цель и задачи работы

Апатит является основным видом сырья, из которого получают практически весь спектр отечественных фосфорсодержащих удобрений минеральных удобрений [1, 2]. Неотъемлемым этапом переработки этого важнейшего сырья является аналитический контроль качества получаемого апатитового концентрата, как ключевого «полупродукта» [2, 3]. Важнейшими ресурсами, обеспечивающими контроль производства, яв-

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 7. С. 131–143.
© 2016. Д.В. Юновидов, В.В. Соколов, Е.В. Бахвалова, В.А. Донских.

ляются всевозможные виды стандартных образцов: государственных и отраслевых стандартных образцов (ГСО и ОСО) и стандартных образцов предприятий (СОП). Данные объекты должны обладать рядом ключевых характеристик [4]: однородностью, стабильностью, заданным и точно установленным химическим составом.

Перед отделом качества и стандартизации АО «НИУИФ» и АО «Научные приборы» поставлена цель – проверка и эффективный контроль однородности апатитового концентрата для дальнейшей разработки стандартного образца. Для реализации поставленной цели требуется решить ряд задач:

1) Выбрать и описать метод анализа указанного объекта.

2) Провести подготовку апатитового концентрата.

3) Разработать методический подход для проверки объекта на однородность.

Теория вопроса

Выбранным объектом анализа является апатитовый концентрат, который условно можно описать химической формулой $Ca_5(PO_4)_3F$. Массовые доли основных веществ апатитового концентрата регламентируются [3] и в общем случае должны составлять (мас. %): оксид фосфора 39,0; воды 1,0±0,5; полуторных оксидов (FeO, Fe_2O, Al_2O_3) не более 3,0. Однако наряду с основными элементами, апатитовый концентрат содержит множество примесей. Ряд микроэлементов указан в ГСО апатита (№ 2463–82, мас. %): SiO_2–27,52; Al_2O_3–13,62; TiO_2–2,68; MgO–0,97; MnO–0,15; Na_2O–5,98; K_2O–3,55; SrO–1,12; $Fe_{общ.}$–4,37.

Как можно заметить, требуется анализировать твердое вещество (порошок), содержащее множество легких и тяжелых элементов. При этом диапазоны концентраций могут колебаться от 0,001 до 40 мас. %, а наибольшее содержание будет у элементов Si, Al, Ca и P.

Согласно [4–6] для аттестации стандартного образца в первую очередь требуется оценить однородность и равномерность распределения элементов. В отечественной и зарубежной литературе [5–14] для исследования и аттестации стандартных образцов часто используются методы: нейтронно-активационного анализа [7], абсорбционной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии [7, 8] и рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) [5, 9, 10, 11]. Характеристику поверхности стандартных образцов проводят с исполь-

зованием сканирующей электронной микроскопии или лазерного рассеяния [6, 12–14]. Тем не менее, по экспрессности, многоэлементности и определяемому диапазону элементов и концентраций РФА нет равных. В совокупности с возможностью неразрушающего анализа и сканирующего микроанализа РФА представляется нам наиболее эффективным методом для решения поставленных задач.

Исследование проб на однородность подробно описано в [4, 7, 12, 15, 16]. Однако данные источники ориентированы на классические методы анализа и обладают рядом недостатков:

1. Отсутствует методика выбора элемента-маркера (элемента по которому можно судить об однородности материала).

2. Статистический анализ часто не рассчитан на сканирующие методы – отсутствуют методы обработки большого количества данных (выборки более 1000 единиц).

3. Отсутствует наглядность и комплексность статистического анализа на однородность по объему и поверхности стандартного образца.

Экспериментальная часть

Для достижения целей работы были использованы рентгенофлуоресцентные (РФ) спектрометры отечественного производства фирмы АО «Научные приборы»:

1) Энергодисперсионный (ЭД) РФ-спектрометр «РЕАН», оснащенный 50 Вт рентгеновской трубкой с родиевым анодом и стандартным полупроводниковым детектором с бериллиевым окном.

2) Рентгеновский микроскоп «РАМ-30μ» для сканирующего рентгенофлуоресцентного микроанализа проб.

Указанные приборы обеспечили селективное и чувствительное обнаружение широкого спектра элементов апатитового концентрата (от P до Sr), а использование рентгенофлуоресцентного микроскопа позволило упростить и визуализировать анализ образцов на однородность не только по поверхности, но и в толще анализируемых проб (порядка 3 мм). Все описанные приборы обладают сменными коллиматорами, регулирующими диаметр рентгеновского пятна, возбуждающего флуоресцентное излучение. Наличие описанной возможности позволило нам не зависеть от массы и размера анализируемой пробы, описанной в [3].

Подготовка материала проб включала в себя измельчение, просеивание и усреднение согласно [3, 17]. Апатитовый кон-

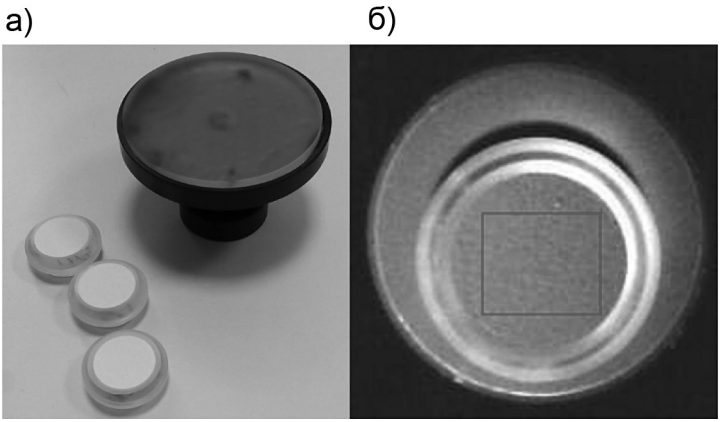

Рис. 1. Подготовленная для анализа на «РАМ-30μ» проба апатитового концентрата (а); область сканирования (б)

центрат массой порядка 100 кг измельчали в шаровой мельнице до размера фракции в 70 мкм. Полученный материал усредняли методом рассеивания и перекатывания (20 циклов перемешивания). После этого отбор представительных проб апатитового концентрата проводили методом квартования. Равномерно распределенный материал делили на 100 квадратов размерами ≈5×5 см с высотой слоя около 1 см, и из пяти случайных квадратов формировалась одна средняя представительная проба массой около 5 г. Средние пробы фасовали в пластиковую тару согласно [3].

Апатитовый концентрат исследовали на однородность согласно [4, 15, 16] в двух состояниях: порошка и прессованной таблетки на подложке из борной кислоты. В случае сканирующего рентгеновского микроскопа «РАМ-30μ» пробы исследовались в порошковом виде, как обладающие наибольшей неоднородностью. Подготовку прессованных проб к анализу проводили согласно [3]. Порошковые пробы помещали в кювету с рентгенопрозрачным дном (из майларовой пленки толщиной 3 мкм). Для рентгеновского микроскопа использовалась ручная формовка порошка аналитической пробы в силиконовую кювету диаметром 15 мм и глубиной 3 мм с помощью силиконового шпателя (рис. 1).

При анализе элементов на ЭД РФ-спектрометре «РЕАН» условия измерения составили: 50 с, 40 кВ и 100 мкА. При использовании рентгеновского сканирующего микроскопа: скорость движения 200 мкм/с (по оси *x*) и разверткой 200 мкм (по

оси *y*), время набора спектра 1 с, 20 кВ, 10 000 мкА. По каждой пробе использовался анализ приблизительно в 1600 точках.

Обсуждение результатов

Исследование однородности апатитового концентрата с помощью РФ-спектрометра проводили по методикам, приведенным в [15, 16]. В сравнении с классическим подходом использовался сканирующий рентгеновский микроскоп «РАМ-30μ». Статистический анализ, включал в себя: оценку вида распределения каждого из элементов; выбор элемента-маркера, лимитирующего однородность; проверка полученных распределений на однородность и нормальность; множественное сравнение однородности средних методом ANOVA.

В случае стандартных процедур [15, 16] полученные данные представлены в табл. 1.

Как можно заметить, элементом-маркером скорее всего является железо и титан. В целом, исследуемый объект в прессованном виде однороден согласно [16], однако в порошковом состоянии наблюдается явная неоднородность. В случае с [15] в принципе не возможно сделать вывод об однородности, можно лишь оценить вносимую погрешность.

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

Таблица 1

Значение характеристик однородности распределения элементов в материале стандартного образца апатитовый концентрат (стандартные методики)

Элементы, тип пробы	$F_{эксп.}$	$F_{табл}$, $p = 0{,}05$	**Вывод об однородности [16]**	**Среднеквадратичное отклонение погрешности от неоднородности, % [15]**
Ca, табл.	2,60	5,96	однородно	0,03
P, табл.	2,29		однородно	0,04
Fe, табл.	4,03		однородно	0,49
Ti, табл.	0,21		однородно	0,05
Ca, пор-к	5,64	2,04	не однородно	0,51
P, пор-к	4,93		не однородно	0,49
Fe, пор-к	7,40		не однородно	0,82
Ti, пор-к	6,41		не однородно	0,74

где $S_н$ – относительное среднеквадратическое отклонение погрешности от неоднородности, %, $\Delta_{ат}$ – погрешность аттестованного значения стандартного образца, %, $\Delta^2_А$ – погрешность межлабораторной аттестации, %.

В свою очередь, использование сканирующего рентгеновского микроскопа «РАМ-30μ» более наглядно. Данный тип приборов позволяет визуально оценить распределение элементов в пробе и выбрать наименее однородный (лимитирующий) маркер (рис. 2). Чем ярче и насыщенней цвет точки, тем больше аналитический сигнал.

Даже визуально некоторые элементы имеют более равномерное распределение (например, кальций и фосфор) чем другие (железо, титан). На основании полученных данных можно сделать предварительный вывод, что элементами-маркерами являются железо и титан. Сделанный вывод подтверждается построением гистограмм распределения и квантиль-квантиль графиков (KK-графики, QQ-plot), с помощью которых можно оценить распределение на нормальность и дать ему характеристику (рис. 3, 4).

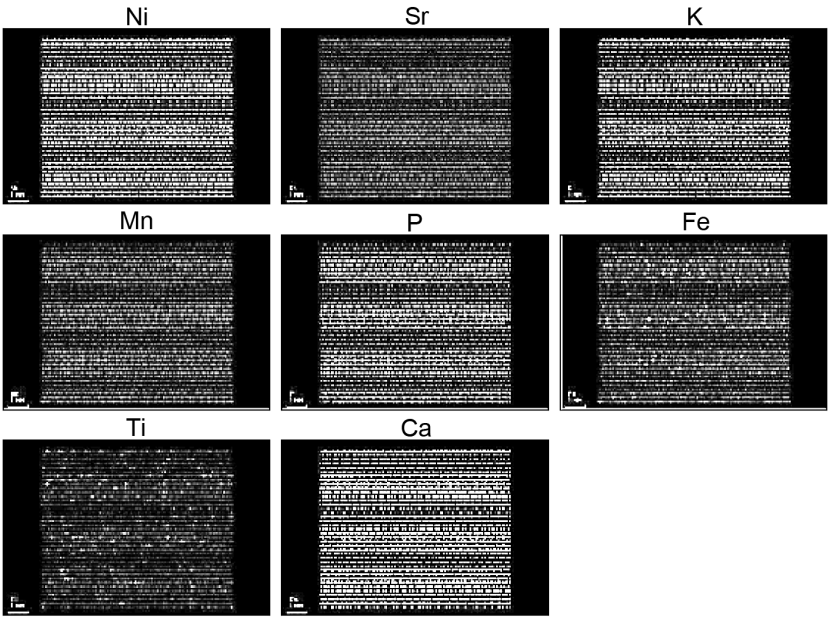

Рис. 2. Визуальное распределение обнаруженных элементов в первой исследуемой пробе. Наличие специфических горизонтальных затемненных «полос» вызвано сжатием изображения

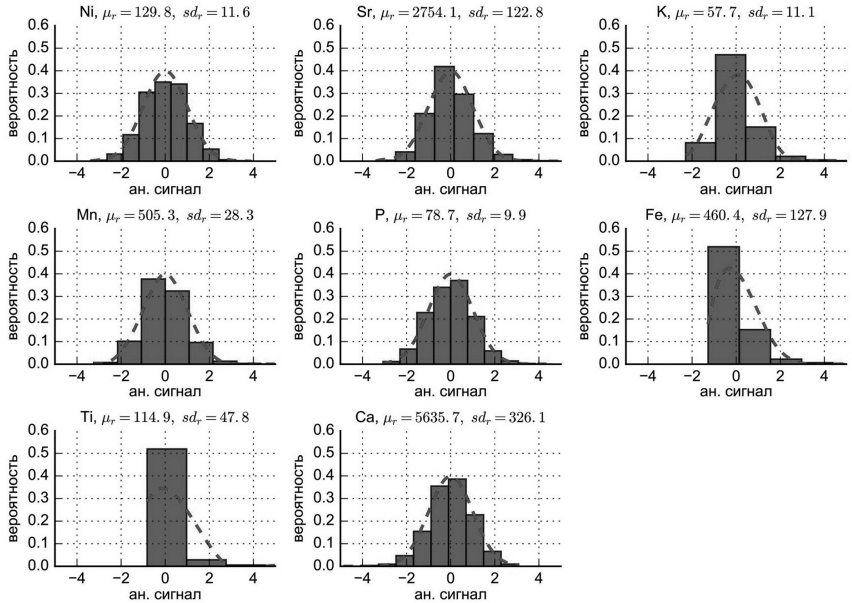

Рис. 3. Гистограммы стандартизированного распределения аналитического сигнала исследуемых элементов в первой пробе. Среднее и дисперсия указаны без учета стандартизации

Для построения представленных графиков выборка аналитических сигналов сначала стандартизировалась (Z-преобразование). Каждое значение выборки стандартизировалось согласно формуле

$$I = \frac{I_0 - \overline{I}}{\sigma}$$

где I – стандартизованное значение, I_0 – исходное значение аналитического сигнала, $\overline{I}$ – среднее значение всей выборки, σ – стандартное отклонение выборки.

Распределение кальция и фосфора близкие к нормальным. Однако в случае железа и титана это не так. С другой стороны формы распределения для одного элемента мало отличаются для разных проб, что говорит об определенной однородности распределения элементов (рис. 5). На основании приведенных распределений и их сравнения с нормальным (KK-графики) можно подтвердить сделанный ранее вывод, что лимитирующими однородность элементами являются железо и титан.

Данные множественного сравнения на однородность средних методом ANOVA приведены в табл. 2.

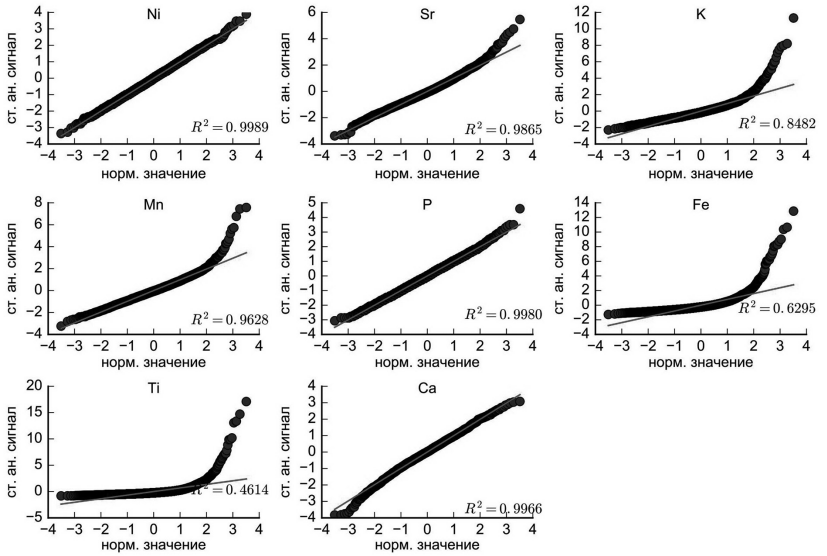

Рис. 4. КК-графики для проверки типа стандартизированного распределения аналитического сигнала исследуемых элементов в первой пробе

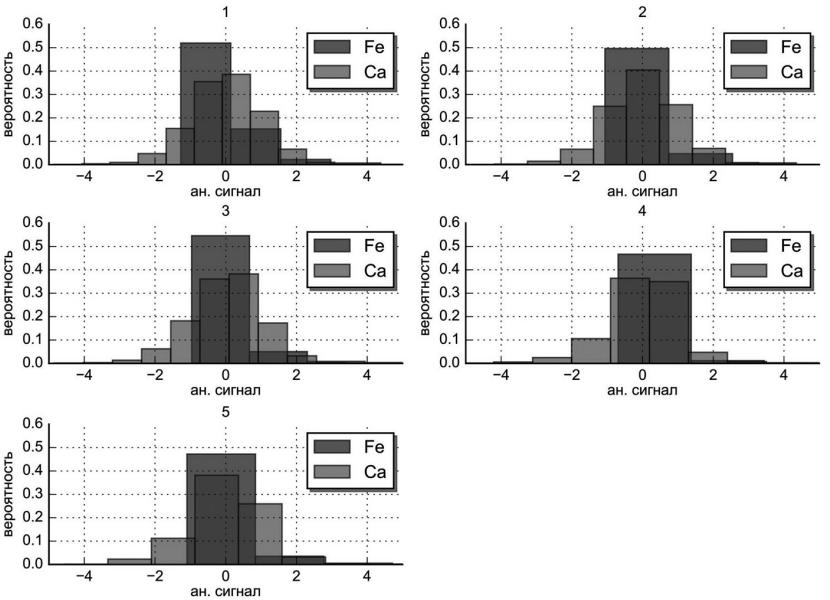

Рис. 5. Сравнение вида распределения для кальция и железа во всех пяти пробах

Таблица 2

Значение F-критерия и p-уровня значимости для групп элементов по аналитическому сигналу пяти исследуемых образцов

Элементы	F-критерий	p-уровень значимости
Ca	74,292	$1{,}62 \cdot 10^{-62}$
P	27,740	$5{,}43 \cdot 10^{-23}$
Fe	11,624	$2{,}00 \cdot 10^{-9}$
Ti	9,148	$2{,}22 \cdot 10^{-7}$
Ni	30,596	$2{,}05 \cdot 10^{-25}$
Sr	1169,709	0
K	33,718	$4{,}61 \cdot 10^{-28}$
Mn	67,545	$8{,}57 \cdot 10^{-57}$

При p-уровне значимости меньшим 0,05, можно сделать статистический вывод о том, что средние значения имеют значимые различия. Как и предполагалось в случае порошкообразной

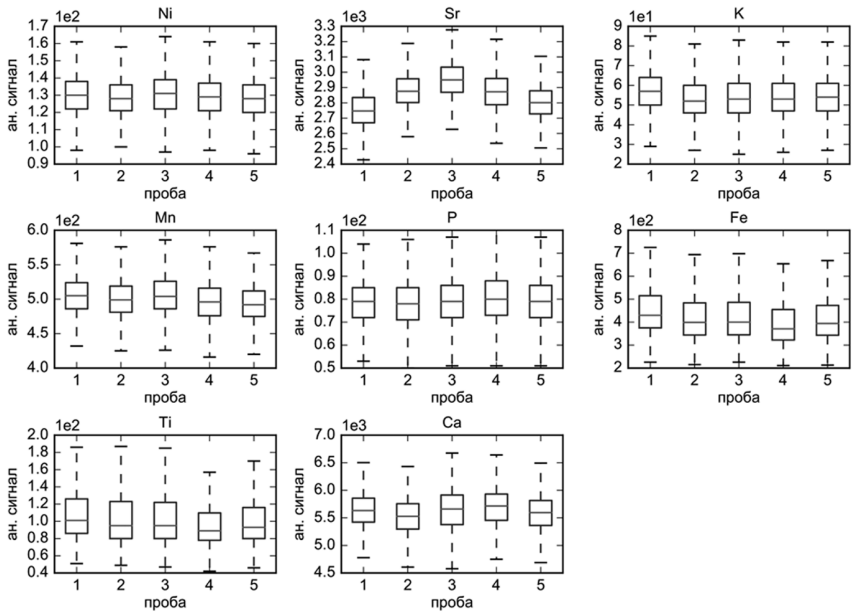

Рис. 6. Выборки аналитических сигналов всех исследуемых элементов в пяти исследуемых образцах

пробы образец не однороден. Возможно, данный эффект можно будет нивелировать, используя коррекцию на реперный образец или используя прессование проб. В случае стронция обнаружено особо значимое отклонение, возможно из-за выбранных условий съемки, не вызывающих эффективного возбуждения или большого количества выбросов. Обнаруженное отклонение требует дополнительного изучения. Графическое представление исследуемых выборок представлено на рис. 6. Для единства величин аналитический сигнал нормирован на общее среднее сигнала соответствующего элемента по всем пробам.

Полученные с помощью сканирующего рентгеновского микроскопа «РАМ-30μ» данные позволяют нам обоснованно выбрать элементы маркеры, лимитирующие однородность. При этом неоднородность распределения элементов отражает тот факт, что необходимо экспериментально устанавливать индивидуальные распределения каждого элемента, не привлекая способ оценивания однородности по элементам индикаторам «вслепую». Сделанные выводы хорошо согласуются с данными классических методик (табл. 1). Однако наглядность и возможность статистического исследования у сканирующего варианта анализа значительно выше. Представленный метод позволяет быстро и комплексно оценить однородность рассматриваемого объекта и предложить способы ее улучшения.

Результаты выполненных исследований следует учитывать при создании новых стандартных образцов состава апатитового концентрата. Приведенные результаты демонстрируют пригодность сканирующего рентгеновского микроскопа для мониторинга порошкообразных материалов на широкий спектр элементов и перспективность его использования при выборе различных элементов-индикаторов. Для решения подобных задач сканирующий рентгеновский микроскоп до сих пор не применялся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аксенов Е. М.*, *Васильев Н. Г.* Проблемы использования и основные направления развития минерально-сырьевой базы неметаллических полезных ископаемых в современных экономических условиях // Георесурсы. – 2015. – Т. 1. – № 4 (63). – С. 8–12.

2. *Ряшко А. И.* Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу: диссертация ... кандидата технических наук. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.

3. *ГОСТ 22275-90.* Концентрат апатитовый. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – С. 19.

4. *ГОСТ 8.532-2002.* Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – С. 12.

5. *Jarosewich E.*, *Nelen J. A.*, *Norberg J. A.* Reference Samples for Electron Microprobe Analysis // Geostandards Newsletter. 1980. № 1 (4). С. 43–47.

6. *Johnstone S., Hourigan J., Gallagher C.* LA-ICP-MS depth profile analysis of apatite: Protocol and implications for (U-Th)/He thermochronometry // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. (109), pp. 143–161.

7. *Ecker K. H.* RBS, SY-XRF, INAA and ICP-IDMS of antimony implanted in silicon – A multi-method approach to characterize and certify a reference material // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. № 1–4 (188), pp. 120–125.

8. *Johnstone S., Hourigan J., Gallagher C.* LA-ICP-MS depth profile analysis of apatite: Protocol and implications for (U-Th)/He thermochronometry // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. (109), pp. 143–161.

9. *Adriaens A.* Cobalt thin films on gold: A new reference material for the quantification of cobalt phthalocyanine and cobalt porphyrin modified gold electrodes with synchrotron radiation micro X-ray fluorescence spectroscopy // Spectrochimica Acta – Part B Atomic Spectroscopy. 2008. № 9 (63), pp. 988–991.

10. *Гуничева Т. Н.*, *Васильева И. Е.* Изучение распределения элементов в материале стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня БОК-2 методом рентгенофлуоресцентного анализа // Аналитика и контроль. – 2012. – № 3 (16). – С. 318–324.

11. *Бухряков В. А.*, *Карпов Ю. А.*, *Барановская В. Б.* Разработка стандартных образцов палладий- и платиносодержащих катализаторов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – № 72 (2). – С. 60–62.

12. *Krause F. F.* Homogeneity and composition of AlInGaN: A multiprobe nanostructure study // Ultramicroscopy. 2015. (156), pp. 29–36.

13. *Kral J., Burchart J.* Dispersion of uranium in accessory apatite in crystalline rocks and its possible petrogenetic meaning // Earth and Planetary Science Letters. 1983. (63), pp. 34–40.

14. *Thangamani N., Chinnakali K., Gnanam F. D.* The effect of powder processing on densification, microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite // Ceramics International. 2002. № 4 (28), pp. 355–362.

15. *ГОСТ 8.531-2002.* Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – С. 15.

16. *ГОСТ 27872-88.* Метрология. Стандартные образцы. Методика изготовления и аттестации стандартных образцов состава горных пород и минерального сырья. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – С. 50.

17. *ГОСТ 5382-91.* Цементы и материалы цементного производства. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – С. 58. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Юновидов Д. В.[1] – научный сотрудник,
e-mail: Dm.Yunovidov@gmail.com,

Соколов В.В.[1] – кандидат технических наук,
начальник отдела качества и сертификации,
Бахвалова Е.В.[2] – кандидат химических наук, ведущий специалист,
Донских В.А.[2] – инженер,
Осколок К.В. – кандидат химических наук, доцент,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Бахвалов А.С.[2] – кандидат физико-математических наук,
ведущий специалист,
[1] АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова» (АО «НИУИФ»),
162622, Череповец,
[2] АО «Научные приборы», 190103, Санкт-Петербург,

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2016. No. 7, pp. 131–143.

UDC
543.427.4

D.V. Yunovidov, V.V. Sokolov, E.V. Bakhvalova, V.A. Donskikh

DEVELOPMENT OF A STANDARD SAMPLE OF APATITE CONCENTRATE. EFFECTIVE CONTROL OF HOMOGENEITY BY XRF ANALYSIS METHODS

This work presents the results of the homogeneity study of apatite concentrate for the purpose of further development of a standard specimen. The homogeneity was determined based on the distribution of Ca, P, Fe, Ti. The samples were analyzed via XRF methods for elements from P to Sr. For the first time the scanning XRF microscopy method was described and used for these purposes. A methodological approach for the use of scanning XRF microscopy was developed for the evaluation of standart specimen's homogeneity and for the selection of the marker-element, limiting the homogeneity. The procedures for data statistical analysis are given, for data received by the Russian's JSC «Nauchnye pribory» scanning XRF microscope «RAM-30μ». A comparison of the results, gained by the developed methodological approach, and the classical methods of homogeneity evaluation, described in GOST 8.531–2002 and GOST 27872–88 is given.

Key words: XRF analysis, apatite concentrate, standard specimen homogeneity, homogenous distribution of elements, scanning XRF microscopy, analysis of big data, statistical analysis.

AUTHORS

Yunovidov D.V.[1], Researcher, e-mail: Dm.Yunovidov@gmail.com,
Sokolov V.V.[1], Candidate of Technical Sciences, Head of Department,
Bakhvalova E.V.[2], Candidate of Chemical Sciences, Leading Specialist,
Donskikh V.A.[2], Engineer,
Oskolok K.V., Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor,
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,
Bakhvalov A.S., Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Leading Specialist,
[1] JSC «Scientific-Research Institute on Fertilizers and Insectofungicides
named after professor Y.V. Samoilov» (JSC «NIUIF»),
162622, Cherepovets, Russia,
[2] JSC «Scientific Instruments», 190103, Saint Petersburg, Russia.

REFERENCES

1. Aksenov E. M., Vasil'ev N. G. *Georesursy*. 2015, vol. 1, no 4 (63), pp. 8–12.

2. Ryashko A. I. *Razrabotka resursosberegayushchey tekhnologii ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty iz fosforitov Koksu* (Development of resource-saving technology for extraction of phosphoric acid from phosphorites), Candidate's thesis, Moscow, 2015.

3. *Kontsentrat apatitovyy. Tekhnicheskie usloviya. GOST 22275-90* (Apatite concentrate. Specifications. State Standart 22275-90), Moscow, Izd-vo standartov, 1991, pp. 19.

4. *Standartnye obraztsy sostava veshchestv i materialov. Mezhlaboratornaya metrologicheskaya attestatsiya. GOST 8.532-2002* (Reference standards of composition and substance of materials. Interlaboratory metrological certification. State Standart 8.532-2002), Moscow, Izd-vo standartov, 2002, pp. 12.

5. Jarosewich E., Nelen J. A., Norberg J. A. Reference Samples for Electron Microprobe Analysis. *Geostandards Newsletter*. 1980, no 1 (4). C. 43–47.

6. Johnstone S., Hourigan J., Gallagher C. LA-ICP-MS depth profile analysis of apatite: Protocol and implications for (U-Th)/He thermochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. (109), pp. 143–161.

7. Ecker K. H. RBS, SY-XRF, INAA and ICP-IDMS of antimony implanted in silicon A multi-method approach to characterize and certify a reference material. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2002, no 1–4 (188), pp. 120–125.

8. Johnstone S., Hourigan J., Gallagher C. LA-ICP-MS depth profile analysis of apatite: Protocol and implications for (U-Th)/He thermochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. (109), pp. 143–161.

9. Adriaens A. Cobalt thin films on gold: A new reference material for the quantification of cobalt phthalocyanine and cobalt porphyrin modified gold electrodes with synchrotron radiation micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*. 2008, no 9 (63), pp. 988–991.

10. Gunicheva T. N., Vasil'eva I. E. *Analitika i kontrol'*. 2012, no 3 (16), pp. 318–324.

11. Bukhryakov V. A., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2006, no 72 (2), pp. 60–62.

12. Krause F. F. Homogeneity and composition of AlInGaN: A multiprobe nanostructure study. *Ultramicroscopy*. 2015. (156), pp. 29–36.

13. Kral J., Burchart J. Dispersion of uranium in accessory apatite in crystalline rocks and its possible petrogenetic meaning. *Earth and Planetary Science Letters*. 1983. (63), pp. 34–40.

14. Thangamani N., Chinnakali K., Gnanam F. D. The effect of powder processing on densification, microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite. *Ceramics International*. 2002, no 4 (28), pp. 355–362.

15. *Standartnye obraztsy sostava monolitnykh i dispersnykh materialov. Sposoby otsenivaniya odnorodnosti. GOST 8.531-2002* (Reference standards of composition of solid and disperse materials. Uniformity estimation methods. State Standart 8.531-2002), Moscow, Izd-vo standartov, 2002, pp. 15.

16. *Metrologiya. Standartnye obraztsy. Metodika izgotovleniya i attestatsii standartnykh obraztsov sostava gornykh porod i mineral'nogo syr'ya. GOST 27872-88* (Metrology. Reference standards. Procedure of manufacture and certification for reference standards of composition of rocks and minerals. State Standart 27872-88), Moscow, Izd-vo standartov, 1989, pp. 50.

17. *Tsementy i materialy tsementnogo proizvodstva. GOST 5382-91* (Cements and cement production materials. State Standart 5382-91), Moscow, Izd-vo standartov, 1991, pp. 58.