

УЧАСТИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОДРАЗДЕЛЕНИЙ ИНСТИТУТА ГЕОХИМИИ СО РАН В МЕЖДУНАРОДНОЙ ПРОГРАММЕ ТЕСТИРОВАНИЯ ГЕОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ-GEORT

Кузнецова А.И., Зарубина О.В.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: kuznets@igc.irk.ru*

В течение 15-ти лет Институт геохимии СО РАН принимает участие в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT). Программа выполняется по инициативе Международной ассоциации геоаналитиков (IAG), в ней принимают участие до 80-ти лабораторий многих стран мира.

Коллекция образцов, представленная организаторами Программы, включает образцы горных пород, существенно различающихся по составу – от ультраосновных до кислых –, а также морские и речные осадки. Образцы существенно различаются и по содержанию элементов, что позволяет оценивать возможности применяемых нами методик в широком диапазоне содержаний и представляет интерес для участников тестирования и пользователей как системная форма внешнего контроля.

В работе обсуждаются основные результаты, полученные в течение 15-ти лет участия аналитических подразделений Института геохимии СО РАН в GeoPT.

Рациональная схема элементного анализа. Аналитические подразделения участвуют в Программе в соответствии с рациональной схемой, представленной в таблице 1, которая включает несколько методов элементного анализа, рутинно применяемых в Институте геохимии СО РАН.

Таблица 1

Схема элементного анализа, применяемая в Институте геохимии СО РАН

РФА	ИСП-МС	ААА	АЭА
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, TiO ₂ , Sr, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Ba, Nb, Y, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, U, As, Sc, Pb, Rb, Zr	TR(14), Ta, Ba, Sr, Ga, Rb, U, Nb, Sc, Cs, Y, Zr, Pb, W, Tl, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Mo, Sn	Zn, Cu, Co, Cr, Ni, Cd, As, Sb, V, Ag, Pb, Bi, Sr	Ag, B, Ge, Mo, Sn, Cu, Pb, Be, W, Co, Cr, Tl, Ga, Sc, Ni, V, Ba, Sr, Zn, TR(5), F
Гравиметрия	АЭПФ	Потенциометрия	ААА холодного пара
П.п.п.	K, Na, Li, Rb, Cs	F	Hg

В наблюдательный комитет Программы представляются результаты РФА метода для макрокомпонентов, АЭПФ-метода для K, Na, Li, Rb, Cs и ИСП-МС – для редкоземельных элементов. Другие элементы определяются разными методами анализа, что позволяет выполнять межметодный контроль внутри Института и с учетом метрологических характеристик применяемых методик (пределов обнаружения, воспроизводимости и правильности) представлять в Наблюдательный комитет результат одного метода для каждого элемента. В большинстве случаев представляемые нами результаты удовлетворяют критерию правильности, принятому в Программе, и, прежде всего, это относится к макрокомпонентам. Для них величина относительного стандартного отклонения

$s_r = \frac{|X - X(a)|}{X(a)}$ измеренного содержания X от принятого в Программе – X(a) меньше, чем

требуется по критерию Программы (таблица 2). Эти результаты и результаты для других элементов позволили нам обозначить некоторые проблемы, связанные как с критерием их

оценки по критерию правильности, принятому в GeoPT, так и с результатами нашего Института по некоторым «проблемным» элементам.

Таблица 2

Оценка результатов РФА анализа для макрокомпонентов в образцах GeoPT по критерию Программы и отечественному государственному стандарту (данные А.Л.Финкельштейна)

Компоненты	Интервал $X(a)$ (% m/m)	S_r		
		1*	2**	3**
SiO ₂	74,0-51,09	0,25-0,42	1,05-1,11	0,7-0,8
Al ₂ O ₃	20,5-15,3	0,24-0,64	1,2-1,5	2,8-8,0
Fe ₂ O ₃	15,5-2,8	1,21-2,05	1,32-1,73	2,1-7,0
MgO	2,3-1,04	0,52-0,96	1,78-2,0	6,5-9,0
TiO ₂	3,85-0,4	0,47-1,22	1,5-2,36	4,3-18

1* – $|X-X(a)|/X(a)$; 2** – допустимое значение s_r , принятое в GeoPT; 3** – допустимое значение S_r , принятое в ОСТ 41-08-214-04.2004

Критерии оценки качества результатов. В программе GeoPT принята функция $S(a)=0,01C^{0,8495}$ (1), как приемлемая для оценки результатов, предназначенных для использования в «чистой» геохимии, и эта же функция, но с коэффициентом 0,02 – в прикладной геохимии. Использование этой функции и соответствующего критерия

правильности $Z = \frac{|X - X(a)|}{S(a)}$ предлагает функциональную оценку результатов в зависимости

от содержания элемента. Здесь X – результат анализа, $X(a)$ – принятое содержание в исследуемом образце, $S(a)$ – допустимая погрешность анализа. В протоколе Программы принято, что результат с $Z' \geq \pm 3$ предполагает присутствие неприемлемого источника погрешности и необходимость внесения поправок в методику анализа. Результат с $Z' \leq \pm 2$ признается удовлетворительным.

Участие в Программе позволило нам предположить, что зависимость (1) не учитывает главный источник аналитических погрешностей, обусловленный распределением определяемого компонента в веществе пробы [Кузнецова и др., 1999]. Поэтому совокупность экспериментальных данных, по которым строятся корреляции коэффициента вариации от концентрации $S_r=f(C)$ отчетливо разделяется на две группы – для микро- и макрокомпонентов. В области высоких содержаний (для горных пород при концентрации более 0,1%) наблюдается быстрый рост коэффициента вариации S_r с уменьшением концентрации, в области низких содержаний это увеличение выражено слабее. Различие в характере зависимости $S_r=f(C)$ для микро- и макрокомпонентов связано с неоднородным распределением микроэлементов в горных породах. Если при определении макрокомпонентов основной вклад в погрешность результатов вносят случайные аналитические погрешности, то при определении микроэлементов дополнительные погрешности в результаты измерений вносит неоднородность распределения. Это относится ко всем современным методам, использующим ограниченную аналитическую пробу. Учитывая сказанное, мы предложили уточненный критерий оценки правильности результатов:

$$S(a)=0,035C^{0,8495}, \text{ если } C \leq 0,1\% \text{ и } S(a)=0,005C^{0,5}, \text{ если } C > 0,1\% \quad (2)$$

В этом случае допустимые значения относительного стандартного отклонения

$s_r = \frac{|X - X(a)|}{X(a)}$ измеренного содержания X от принятого в Программе $X(a)$ соответствуют

указанным в таблице 3. Предложенный критерий оценки правильности (2) в большей степени соответствует ОСТ 41-08-214-04.2004, принятому для горных пород.

Результаты определения «проблемных» элементов. В Институте геохимии СО РАН в образцах GeoPT определяются «трудные» элементы с использованием разных методов анализа. Элементы Ag, В, Sn, Мо, Тl, W считаются трудными, т.к. определение их встречает проблемы при использовании современных методов анализа. В образцах Программы GeoPT для них либо не дается оценки содержания, либо приводятся оценки по ограниченному числу результатов, представленных участниками. В Институте геохимии СО РАН эти элементы рутинно определяются разными методами, что позволяет выполнять межлабораторный контроль результатов [Чумакова, Кузнецова, 2001; Kuznetsova and Chumakova, 2002; Кузнецова и др., 2009].

Таблица 3

Допустимые значения $S_r\%$ в Программе GeoPT (1) и в критерии (2)

Концентрация	1*	2**
0,1 мг/кг	22,6	39,8
1	16,0	28,1
10	11,4	19,9
100	8,0	13,8
0,1%	5,6	13,0
1	4,0	5,1
10	2,8	1,6
100	2,0	0,51

1* – допустимое значение S_r , принятое в GeoPT, 2** – допустимое значение S_r , по критерию (2).

В докладе обсуждаются некоторые результаты, полученные при выполнении контроля и позволившие внести усовершенствования в методики анализа или объяснить систематическое расхождение результатов прямых методов анализа с принятыми в Программе (определение Ag, Sn).

Обсуждение результатов для Cr, Ni, V и Co позволило нам предположить, что различие в результатах разных методов анализа, представляемых нами и участниками Программы, может быть связано с формой присутствия этих элементов в породах в виде минеральных включений для хрома и в рассеянном виде для кобальта. Это различие влияет на неоднородность распределения элемента в породе и на результаты анализа при использовании ограниченной аналитической пробы. Дисперсионный анализ, выполненный для коллекции проб среднего состава (долериты и габбро), показал значимость влияния формы вхождения элемента на неоднородность распределения и величину общей погрешности результатов.

Постоянное участие в Программе GeoPT позволяет уточнять схему элементного анализа и реально оценивать возможности методик анализа, применяемых в Институте геохимии СО РАН.

Литература

Кузнецова А. И., Русакова В. А., Зарубина О. В. Критерии оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб. // Журнал Аналитической химии. 1999. Т. 54. № 10. С. 1014-1019.

Кузнецова А. И., Зарубина О. В., Кажарская М. Г., Матвеева Л. Н. Определение Ag, В и Sn атомно-эмиссионным методом в образцах Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 2. С. 96-105.

Чумакова Н. Л., Кузнецова А. И. Определение олова в геохимических стандартных образцах прямым атомно-эмиссионным методом // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 2. С. 157-161.

Kuznetsova A. and Chumakova N. Determination of the "Difficult" Elements Ag, В, Ge, Мо, Sn, and W in Geochemical Reference Samples and Silicate Rocks of the GeoPT Proficiency Testing Series by DC Arc Atomic Emission Spectrometry // Geostandards and Geoanalytical Research. 2002. V. 26. № 3. P. 307-312.