

УДК 543.423:577.17:502.7:389.620

“СООТВЕТСТВИЕ ЦЕЛИ” (FITNESS-FOR-PURPOSE) И “ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ” (TRACEABILITY) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ.

*А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова, О.В.Зарубина
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1.
kuznets@igc.irk.ru,*

Поступила в редакцию 18 апреля 2006 г.

Выполнены оценки критерия “соответствия цели” (fitness-for-purpose) и “прослеживаемости” (traceability) для серий стандартных образцов состава горных пород, подготовленных Геологическими службами Китая (серия горных пород GSR) и США (QLO-1, BHVO-1, RGM-1), и отечественных стандартных образцов СГ-1А, СГ-2, СГ-3, СГД-2, СТ-2, используемых для контроля градуирования методики при определении Ag, В, Сu, Ge, Мо, Pb, Sn, Zn атомно-эмиссионным методом. Показано, что в большинстве случаев погрешность (“неопределенность”) аттестации $\Delta_{ат}$ сопоставима с лабораторной прецизионностью анализа S_R , т.е. критерий “соответствия цели” в виде $3 < (S_{ротн} / \Delta_{ат,отн}) < 10$ не выполняется. “Прослеживаемость” результатов атомно-эмиссионного анализа для определяемых элементов подтверждена согласием средних содержаний, установленных в условиях аттестованной методики, с сертифицированными и аттестованными содержаниями в стандартных образцах BCR-1 и серии GSR. Исключение составляют результаты для серебра. Результаты определения элементов в стандартных образцах QLO-1, BHVO-1, RGM-1 удовлетворяют критерию “соответствия цели” при использовании данных анализа в исследовании прикладной геохимии.

Кузнецова Альбина Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб и контроль качества результатов.

Автор более 160 печатных работ, в их числе три монографии.

Чумакова Нина Львовна - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный анализ в геохимии.

Автор 37 опубликованных работ.

Зарубина Ольга Васильевна - сотрудник Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: почвоведение, аналитическая химия объектов окружающей среды.

Автор 20 публикаций.

В последнее десятилетие для характеристики качества аналитических измерений, а также качества стандартных образцов состава, в аналитической литературе обсуждаются некоторые сравнительно новые понятия, к числу которых относятся “соответствие цели” (fitness-for-purpose) и “прослеживаемость” (traceability). Подробно содержание этих понятий, а также различие между сертифицированными стандартными материалами (CRM) и стандартными материалами сравнения (RM) рассматривается в [1-4].

При оценке качества результатов анализа “соответствие цели” определяет, каким должна быть правильность результата для принятия пользователем правильного решения в конкретной задаче. Например, в Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) для оценки правильности результата, представленного тестируемой лабораторией,

предложено два критерия "соответствия цели" - применительно к исследованиям в "чистой" и в прикладной геохимии [5]. В другой Международной программе, Программе глобального геохимического картирования [6], критерий "соответствия цели" принят в виде допустимого расхождения между установленным и аттестованным содержанием в сериях стандартных образцов GSS, GSD, GSR (почв, донных грунтов, горных пород), выпущенных Институтом геофизических и геохимических исследований (Китай). Выполнение этих условий позволяет получать согласованные результаты измерений в разных лабораториях, участвующих в Программе.

Применительно к качеству стандартных образцов понятие "соответствие цели" определяет возможность использования стандартных образцов для градуировки методики, применяемой при аналитических измерениях, и контроля качества измерений, включая доказательство "прослеживаемости" аналитических измерений [3]. Стандартные образцы, удовлетворяющие критерию, должны обеспечивать согласованность результатов разных лабораторий. Для этого необходимо, чтобы погрешность $\Delta_{ат}$ в оценке содержания в стандартном образце была достаточно малой и не передавалась в измерения, в которых стандартные образцы используются.

В геоанализе в настоящее время для поддержания качества аналитических измерений используется большое число (более 300) стандартных образцов состава горных пород, содержание элементов в которых обычно устанавливается по результатам, представленным несколькими лабораториями, использующими преимущественно относительные методы анализа [7]. Неопределенность оценки содержания (аттестации) в большинстве случаев не "соответствует цели", а иногда эта характеристика вообще отсутствует. Такие стандартные образцы не отвечают метрологическим требованиям, предъявляемым к стандартным материалам Международной организацией по стандартизации (ISO) [8]. В соответствии с этими требованиями различаются сертифицированные стандартные материалы и стандартные материалы сравнения более низкого уровня. К последним и относятся большинство стандартных образцов, применяемых в геоанализе. Принципиальное отличие сертифицированных стандартных образцов от стандартных образцов сравнения состоит в том, что высокая правильность характеристик сертифицированных образцов достигается в национальных метрологических лабораториях применением не-

скольких независимых методов и, прежде всего, абсолютных методов анализа.

Кроме более высокого уровня точности в оценке аттестованных характеристик, основное отличие сертифицированных стандартных образцов от образцов сравнения, используемых в гес-анализе, состоит в выполнении критерия "прослеживаемости". Применительно к аналитическим измерениям ключевое содержание понятия "прослеживаемость" состоит в требовании, чтобы "все этапы измерения были связаны не разрывающейся цепью сравнений, каждое из которых имеет установленную погрешность" [4]. Достижение "прослеживаемости" в аналитических измерениях остается трудным во многих случаях и обсуждается в специальном издании "Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry" [9].

В связи с возрастающим применением метрологии в геоанализе от геоаналитиков все в большей мере требуется демонстрировать "прослеживаемость" аналитических результатов. Для выполнения условий "соответствия цели" и "прослеживаемости" аналитических измерений в [3] был предложен критерий, согласно которому величина погрешности аттестации $\Delta_{ат,отн}$ не должна превышать $1/3 - 1/10$ относительного стандартного отклонения лабораторной прецизионности $S_{Ротн}$; применяемого метода анализа, установленной в течение определенного периода времени:

$$3 < (S_{Ротн} / \Delta_{ат,отн}) < 10 \quad (1)$$

При этом погрешность $\Delta_{ат,отн}$ должна соответствовать 95%-му доверительному интервалу, то есть $\Delta_{ат,отн} = St / C_{ат} N^{1/2}$ (S - стандартное отклонение индивидуального результата определения, $C_{ат}$ - аттестованное содержание, N - число использованных результатов при оценке $C_{ат}$, t - критерий Стьюдента для доверительной вероятности $p=0,95$ и $(N-1)$ -число степеней свободы). Если стандартные образцы удовлетворяют этому условию, то по мнению авторов [1-4], при их использовании может быть доказана согласованность результатов индивидуальных лабораторий с результатами национальных и международных стандартов, то есть может быть достигнута "прослеживаемость" измерений.

Кроме этого критерия, для доказательства "прослеживаемости" по рекомендации [4] могут быть также использованы два практических способа:

- Показать согласие между результатом анализа и сертифицированным содержанием, анализируя соответствующие сертифицированные стандартные образцы.

-Использовать абсолютный метод или аттестованную методику анализа с опытом участия в международных программах тестирования.

В данной работе с целью оценки критерия “соответствия цели” для серии стандартных образцов состава горных пород, используемых нами для контроля градуирования методики атомно-эмиссионного анализа [10], мы сравниваем лабораторную прецизионность результатов анализа $S_{\text{Ротн}}$ с погрешностью аттестации содержаний элементов $\Delta_{\text{ат.отн}}$. Для подтверждения “прослеживаемости” результатов измерений в условиях методики анализировали стандартные образцы BCR-1 и BCR-2, а также серию стандартных образцов горных пород GSR (Китай).

Экспериментальная часть

В лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов Института геохимии СО РАН в течение многих лет применяется методика атомно-эмиссионного анализа для определения Ag, В, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn в горных породах, почвах и других природных объектах, аттестованная в качестве Стандарта предприятия СТП ИГХ 004 [10]. Результаты, получаемые в условиях методики, успешно участвуют в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT. В большинстве случаев результаты удовлетворяют критерию правильности для исследований в области прикладной геохимии [11].

В число определяемых элементов входят такие “трудные” элементы, как Ag, В, Mo, Sn. Эти элементы определяются инструментальными методами с использованием сложной химической подготовки, требующей опыта и занимающей много времени. Для них аттестованные содержания в стандартных образцах часто устанавливаются по ограниченному числу данных и во многих случаях имеются только информационные, предварительные значения [12]. В нашей методике с помощью комплекса методических приемов (применение модификаторов, внутренних стандартов, стабилизация дугового разряда воздушным потоком по способу Сталлвуда и др.) достигается снижение матричного влияния до уровня стандартного отклонения лабораторной прецизионности $S_{\text{Р}}$. Градуировка выполняется по образцам сравнения, которые готовят на основе природного кварца или “пустой” горной породы введением оксидов определяемых элементов. Для контроля положения градуировочного графика постоянно используется группа стандартных образцов состава горных пород, спектры которых регистри-

руются одновременно со спектрами образцов сравнения. Это стандартные образцы СГ-1А (альбитизированный гранит), СГ-2 (аляскитовый гранит), СГ-3 (гранит), СГД-2 (габбро), СТ-2 (трап) [7]. Реже в группу включают также и некоторые стандартные образцы, выпущенные Геологическими службами Японии и США. Все они являются стандартными образцами сравнения (RM), имеют сравнительно высокую погрешность аттестации $\Delta_{\text{ат}}$, а по некоторым элементам – только предварительные оценки содержаний без указания $\Delta_{\text{ат}}$. Положение градуировочного графика признаем правильным, если измеренные содержания в стандартных образцах отличаются от аттестованных в пределах стандартного отклонения прецизионности.

В таблице 1 в качестве примера сравниваются с аттестованными значениями в стандартных образцах $C_{\text{ат}} \pm \Delta_{\text{ат}}$ средние значения C содержания Zn, Mo, Ag, Ge, В, Sn, установленные по 20-30 результатам анализа, полученным в течении 2-3 лет по методике [10]. Доверительные интервалы рассчитаны с учетом t -критерия и числа результатов анализа n : $\Delta C = St / n$, где S -выборочное стандартное отклонение от среднего значения, имеющее число степеней свободы $f = n - 1$ и характеризующее изменчивость единичного результата анализа.

Как следует из представленных данных, для всех стандартных образцов не выполняется условие “соответствия цели” в виде (1), то есть относительная погрешность аттестации ($\Delta_{\text{ат.отн}}$) сопоставима с относительным стандартным отклонением анализа ($S_{\text{Ротн}}$). Более того, во многих случаях имеются только предварительные оценки содержаний. Хотя в большинстве случаев средний результат анализа стандартного образца совпадает с его аттестованным значением, для некоторых стандартных образцов доверительные интервалы найденных и аттестованных содержаний не совпадают (Mo, Ag, Ge, В). Поэтому с целью подтверждения правильности результатов определения элементов в указанном перечне стандартных образцов и доказательства “прослеживаемости” мы попытались оценить правильность анализа, используя сертифицированный стандартный образец BCR-1 по указанной выше рекомендации [4] и серию стандартных образцов горных пород GSR (Китай).

В настоящее время существующие данные позволяют рассматривать стандартный образец состава базальта BCR-1 в качестве международного стандарта, дающего ключевое звено в цепи “прослеживаемости”. Считают, что этот стандар-

тний образец представляет материал наиболее высокого уровня, доступный геоаналитикам [3]. Серия стандартных образцов GSR горных пород Института геофизических и геохимических исследований (Китай) аттестована с указанием относительной погрешности аттестации $S_{\text{ат.отн}} = 2S / C_{\text{ат}} \ln^{1/2}(C_{\text{ат}})$ (аттестованное содержание, n-число результатов, использованных при расчете $C_{\text{ат}}$), величина которой не превышает 10-15% [13]. Серия образцов GSR, по нашему мнению, явля-

ется наиболее надежно аттестованной по содержанию определяемых элементов по сравнению с многими другими известными нам стандартными образцами горных пород. Подготовленные этой организацией серии стандартных образцов почв и донных грунтов GSS и GSD приняты для контроля правильности аналитических данных в Международной программе геохимического картирования [6].

Таблица 1

Оценка критерия "соответствия цели" $3 < (S_{\text{Ротн}} / \Delta_{\text{ат.отн}}) < 10$ для стандартных образцов (СО) состава горных пород, используемых для контроля градуирования методики. Содержание элементов в мг/кг

1	Zn					Mo				
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
Обозначение СО	$C_{\text{ст}} \pm \Delta_n$	$S_{\text{Ротн}}$	$C_{\text{ат}} \pm \Delta_{\text{ат}}$	$\Delta_{\text{ат.отн}}$	$S_{\text{Ротн}} / \Delta_{\text{ат.отн}}$	$C_{\text{ст}} \pm \Delta_n$	$S_{\text{Ротн}}$	$C_{\text{ат}} \pm \Delta_{\text{ат}}$	$\Delta_{\text{ат.отн}}$	$S_{\text{Ротн}} / \Delta_{\text{ат.отн}}$
СГ-3	129±6,3	0,12	140±20	0,14	0,86	1,13±0,12	0,28	1,7±0,4	0,23	1,2
СГД-2	122±5	0,10	120±15	0,12	0,83	1,2±0,2	0,17	1,4±0,2	0,14	1,2
СГ-2	23,5±1,3	0,14	24±6	0,25	0,56	0,50±0,04	0,10	-	-	-
СГ-1а	263±15	0,15	270±30	0,11	1,38	0,40±0,04	0,10	1±0,1	0,10	1,0
СТ-2	117±5	0,11	112±11	0,10	1,1	0,90±0,09	0,10	0,9*	-	-
	Ag					Ge				
СГ-3	0,063±0,006	0,24	0,06*	-	-	1,90±0,16	0,22	2,2±0,4	0,18	1,1
СГД-2	0,14±0,01	0,18	0,09*	-	-	1,2±0,1	0,18	1,3±0,2	0,15	1,2
СГ-2	0,042±0,005	0,30	-	-	-	0,70±0,06	0,23	1,8*	-	-
СГ-1а	0,11±0,01	0,23	0,1±0,05	0,5	0,46	3,3±0,09	0,10	3,3±0,4	0,12	0,83
СТ-2)	0,14±0,01	0,18	0,05*	-	-	1,3±0,1	0,17	1,5±0,2	0,13	1,3
	B					Sn				
СГ-3	8,6±1,2	0,35	11±3	0,27	1,3	5,0±0,3	0,20	5±1	0,2	1,0
СГД-2	15±0,8	0,12	15*	-	-	3,4±0,2	0,16	3,2±0,5	0,16	1,0
СГ-2	54,8±1,9	0,10	55±9	0,16	0,62	1,2±0,1	0,33	1,8±0,6	0,33	1,0
СГ-1а	3,4±0,3	0,19	3*	-	-	12,9±0,7	0,18	11±2	0,18	1,0
СТ-2	5,1±1	0,42	3,8*	-	-	2,3±0,1	0,12	2*	-	-

* - предварительные оценки содержания в СО

Стандартный образец BCR-1 был выпущен Геологической службой США в 1967 году. В последующие годы, аттестованные содержания $C_{\text{ат}}$ в нем неоднократно пересчитывались по мере поступления новых данных, и что особенно важно, данных новых инструментальных методов. Обновленные данные, опубликованные в [14], отражают изменившееся состояние геоанализа. Для определения некоторых элементов использовался абсолютный масс-спектрометрический метод с изотопным разбавлением (IDMS), результатам которого при аттестации придавался больший вес. Для BCR-1, единственного из существующих в настоящее время стандартных образцов горных

пород, имеются данные этого метода, которые "прослеживаются" до базовых единиц в системе СИ. По данным [14] из числа определяемых нами элементов только для четырех - Ag, Pb, Sn, Zn - были получены данные IDMS-метода (табл.2). И только для трех - Ag, Pb, Zn - аттестованное содержание соответствует результату абсолютного метода. Для остальных элементов аттестованное содержание принято по результатам нескольких методов. Например, для бора было получено 12 результатов 5-ти методов с интервалом содержания 0,7 - 12 мг/кг. Из них для расчета аттестованного содержания были оставлены результаты 4 методов: атомно-эмиссионного с индуктивно-

связанной плазмой (ICP-AES), атомно-эмиссионного с дуговым возбуждением (AES), искровой масс-спектрометрический (SSMS), гамма-спектрометрический (TCGS). По ним было принято согласованное значение, то есть все результаты (6 результатов) с содержанием ≥ 4 мг/кг не учитывались. Для олова был получен 31 результат 10 методов, в числе которых - один результат IDMS-метода. Все результаты находились в широком интервале 1,29-9 мг/кг. При расчете аттестованного содержания 11-ть результатов с содержанием олова ≥ 3 мг/кг (AES, SSMS, AA, ICP-MS) не учитывались. При этом аттестованное содержание отличается от результата IDMS -метода. Таким образом, можно заключить, что при оценке аттестованного содержания "трудных" элементов (В, Мо, Sn) имелись определенные проблемы.

Из-за недостаточности сертифицированных данных для определяемых по нашей методике элементов в BCR-1 нами с целью подтверждения

правильности результатов были использованы стандартные образцы горных пород серии GSR. Полученные результаты обсуждаются ниже.

Результаты и их обсуждение

Аттестованные значения содержаний и полученные нами результаты для BCR-1 приведены в табл.2. Как следует из представленных данных, отклонение результатов атомно-эмиссионного анализа от аттестованных содержаний не выходит за границы доверительного интервала значений, найденных по методике [10] для Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn. Для В и особенно для Ag это различие выходит за пределы погрешности анализа. Но, учитывая большой интервал содержаний и сравнительно небольшое число методов и результатов, использованных при аттестации образца BCR-1, мы считаем приемлемой полученную нами оценку содержания для бора. Результат для серебра - неприемлемым.

Таблица 2

Содержание микроэлементов в стандартном образце BCR-1, мг/кг

	Результаты IDMS по [14], мг/кг	Аттестовано по [14] мг/кг	Интервал результатов ,мг/кг [14]		Найдено атомно-эмиссионным методом [10] $C \pm st/\sqrt{n}$, n=4
			Всех полученных	(Использованных при расчете аттестованного содержания). Число использованных методов	
1	2	3	4	5	6
Ag	0,027 \pm 0,003	0,028 \pm 0,005	0,011-0,19	(0,027-0,035).9	0,062 \pm 0,005
B		3,1 \pm 1,6	0,7-12	(2,4-3,5).4	5,7 \pm 0,4
Cu		19 \pm 5	13-60	(16-24).11	24,5 \pm 4,5
Ge		1,50 \pm 0,13	1,1-3,9	(1,1-2,2).7	1,2 \pm 0,2
Mo		1,6 \pm 0,4	0,7-7,1	(1,4-4).9	1,9 \pm 0,3
Pb	13,6 \pm 0,1	13,6 \pm 0,1	4,5-40	(12-40).14	12,8 \pm 1,7
Sn	2,3	2,7 \pm 1,1	1,3-9	(1,8-5,1).8	2,7 \pm 0,3
Zn	129-130	129,5 \pm 0,5	48-290	(94-134).11	116 \pm 18

Опираясь на результаты анализа стандартного образца BCR-1, можно с большой долей вероятности считать, что установленные нами содержания элементов в стандартных образцах, используемых для контроля градуирования методики являются правильными (таблица 1) В большинстве случаев они соответствуют аттестованным значениям. Исключение составляют данные по серебру, но для этого элемента имеются только предварительные данные для всех стандартных образцов, кроме СГ-1А, для которого в процессе аттестации были выполнены дополнительные специальные исследования с привлече-

нием разных методов анализа.

Учитывая неприемлемое отклонение нашего результата для Ag, от аттестованного значения в BCR-1, а также в целом состояние аттестации стандартных образцов состава горных пород по серебру, в том числе и образцов, участвующих в Программе тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT, где ни в одном из 18-ти раундов не удалось получить оценку среднего содержания серебра из-за небольшого числа и противоречивости результатов, мы считаем необходимым рассмотреть проблему определения серебра и предполагаем сделать это в отдельной работе.

В таблице 3 сравниваются результаты выполненного нами по методике [10] атомно-эмиссионного анализа стандартных образцов горных пород серии GSR, с аттестованными содержаниями и приводятся оценки значения $S_{\text{РотН}}/\Delta_{\text{ат.отн}}$ для критерия "соответствия цели". Несмотря на сравнительно высокое качество аттестации стандартных образцов горных пород этой серии (погрешность аттестации $\Delta_{\text{ат.отн}}$ для определяемых элементов обычно не превышает 10 %) и небольшое число результатов атомно-эмиссионного анализа (n=6), во многих случаях критерий $3 < (S_{\text{РотН}}/\Delta_{\text{ат.отн}}) < 10$ не выполняется, хотя число удовлетворительных результатов по этому критерию здесь все же больше, чем для стандартных образцов, используемых нами для контроля градуирования методики (табл. 1). В большей степе-

ни условию "соответствия цели" удовлетворяют результаты для цинка, так как для этого элемента погрешность аттестации для всех пород серии не превышает 5%, что объясняется, вероятно, хорошей воспроизводимостью данных атомно-абсорбционного метода, которым преимущественно и были выполнены аттестационные анализы, и достаточно высоким содержанием цинка в породах этой серии. Средние содержания всех элементов в проанализированных стандартных образцах, по данным атомно-эмиссионного метода, за небольшим исключением совпадают с аттестованными в пределах погрешности анализа ΔC и аттестации $\Delta_{\text{ат}}$. Больше расхождений установлено для молибдена, и среднее содержание для бора в карбонатной породе (GSR-6) почти в три раза ниже аттестованного значения.

Таблица 3

Оценка критерия "соответствия цели" $3 < (S_{\text{РотН}}/\Delta_{\text{ат.отн}}) < 10$ для стандартных образцов (СО) состава горных пород серии GSR (Китай). Содержание элементов в мг/кг

Обозначение СО	1	3	2		4	1	3	2		4
	$C \pm st/\sqrt{n}$	$S_{\text{РотН}}$	$C_{\text{ат}} \pm \Delta_{\text{ат}}$	$\Delta_{\text{ат.отн}}$	$S_{\text{РотН}}/\Delta_{\text{ат.отн}}$	$C \pm st/\sqrt{n}$	$S_{\text{РотН}}$	$C_{\text{ат}} \pm \Delta_{\text{ат}}$	$\Delta_{\text{ат.отн}}$	$S_{\text{РотН}}/\Delta_{\text{ат.отн}}$
	Zn					Mo				
GSR-1	24,5±6,2	0,24	28±1	0,036	6,7	4,2±0,4	0,10	3,5±0,1	0,03	3,3
GSR-2	54,5±5,7	0,10	71±2	0,028	3,6	0,93±0,20	0,22	0,54±0,05	0,09	2,4
GSR-3	148±23	0,15	150±4	0,027	5,5	4,9±0,8	0,15	2,6±0,1	0,04	3,8
GSR-4	25,7±4,5	0,17	20±1	0,05	3,4	0,94±0,36	0,36	0,76±0,08	0,10	3,6
GSR-5	52,7±5,8	0,10	55±2	0,036	2,8	0,6±0,2	0,32	0,35±0,05	0,14	2,3
GSR-6	53±6	0,11	52±2	0,038	2,9	<0,3	-	0,38±0,03	0,08	-
	B					Sn				
GSR-1	26,6±6,2	0,22	24±2	0,083	2,7	12,6±1,3	0,10	12,5±1	0,08	1,2
GSR-2	5,7±1,0	0,17	4,7±0,5	0,11	1,6	1,5±0,4	0,25	0,79±0,11	0,14	1,8
GSR-3	3,5±0,8	0,22	3,5±0,7	0,20	1,1	3,1±0,8	0,25	2,0±0,3	0,15	1,7
GSR-4	36±5	0,13	34±4	0,12	1,1	1,6±0,2	0,12	1,1±0,1	0,09	1,3
GSR-5	187±36	0,18	154±8	0,05	3,6	2,6±0,4	0,15	2,0±0,2	0,10	1,5
GSR-6	5,1±0,8	0,15	16±2	0,12	1,2	1,5±0,3	0,19	0,98*	-	-
	Ge					Pb				
GSR-1	1,7±0,05	0,28	2,0±0,2	0,10	2,8	26,3±1,8	0,07	31±3	0,096	0,7
GSR-2	0,7±0,2	0,20	0,93±0,01	0,011	18	9,4±1,6	0,16	11,3±0,9	0,08	2,0
GSR-3	1,1±0,3	0,26	0,98±0,14	0,14	1,9	6,1±0,7	0,11	7,2±1,2	0,17	0,7
GSR-4	0,95±0,4	0,40	1,16±0,17	0,15	2,7	5,8±0,7	0,11	7,6±0,4	0,053	2,1
GSR-5	2,8±0,4	0,14	3,1±0,27	0,09	1,6	7,2±0,9	0,12	8,7±0,9	0,10	1,2
GSR-6	0,54±0,11	0,19	0,67±0,12	0,18	1,1	15,7±2,1	0,13	18,3±1,4	0,08	1,6

Примечание: GSR-1,2,3,4,5,6- гранит, андезит, базальт, песчаник, сланец, карбонатная порода. Значения ($C_{\text{ат}} \pm \Delta_{\text{ат}}$) по [17]. Символом * обозначены предварительные содержания в СО.

Кроме названных стандартных образцов СГ-1А, СГ-2, СГ-3, СГД-2, СТ-1 в зависимости от состава анализируемой партии проб периодически анализируются стандартные образцы Геоло-

гической службы США - кварцевый латит QLO-1, базальт BHVO-1 и риолит RGM-1, имеющие разный состав и широкий диапазон содержаний определяемых элементов. Границы доверитель-

ных интервалов и средние значения C результатов анализа для этих образцов по измерениям, выполненным в течение 1-2 лет, ($n=7-10$), показаны в табл. 4. Там же приведены доверительные интервалы аттестованных значений $\Delta_{ат}$ по данным [7, 16]. Результаты в табл. 4 также свидетель-

ствуют, что перечисленные стандартные образцы не удовлетворяют критерию "соответствия цели", так как воспроизводимость результатов анализа в большинстве случаев сопоставима с погрешностью аттестации, т.е. критерий $3 < (S_{ротн} / \Delta_{ат,отн}) < 10$, не выполняется.

Таблица 4

Оценка критерия "соответствия цели" $3 < (S_{ротн} / \Delta_{ат,отн}) < 10$ для стандартных образцов и результатов анализа при использовании в исследованиях прикладной геохимии ($Z' \leq 2$)

	$C_{ат} \pm \Delta_{ат} [20]$	$C \pm st/\sqrt{n}$	$S_{ротн}$	$\Delta_{ат,отн}$	$S_{ротн} / \Delta_{ат,отн}$	Z'
Ag						
QLO-1	0,064±0,005	0,07±0,011	0,21	0,08	2,6	0,39
BHVO-1	0,055±0,007	0,095±0,015	0,17	0,13	1,3	2,94
RGM-1	0,108±0,008	0,14±0,03	0,21	0,21	1,0	1,33
B						
QLO-1	36±3	39,7±8,6	0,21	0,08	2,6	0,96
BHVO-1	(2,5±0,6)*	2,9±0,8	0,31	0,24	1,3	0,04
RGM-1	28±3	28,1±5,2	0,18	0,11	1,7	-1,96
Cu						
QLO-1	(29±3)*	28,4±7	0,34	0,10	3,4	-0,21
BHVO-1	136±6	136±15	0,12	0,04	0,25	0
RGM-1	15,6±4	16,9±5,7	0,24	0,26	0,92	1,1
Ge						
QLO-1	1,34**	0,9±0,2	0,31	-	-	-2,15
BHVO-1	1,64**	1,53±0,26	0,24	-	-	-0,045
RGM-1	1,3	1,0±0,2	0,28	-	-	-1,50
Mo						
QLO-1	2,6±0,3	3,1±0,5	0,12	0,16	0,75	1,39
BHVO-1	1,02±0,1	1,0±0,2	0,10	0,20	0,50	-0,12
RGM-1	2,3±0,5	2,7±0,6	0,30	0,22	1,4	1,23
Pb						
QLO-1	20,4±0,8	21,4±2,6	0,13	0,04	3,2	0,48
BHVO-1	(2,6±0,9)*	2,2±0,3	0,15	0,35	0,43	-1,11
RGM-1	23±3	23,6±2,3	0,14	0,13	1,1	-0,17
Sn						
QLO-1	2,31±0,9	2,37±0,32	0,19	0,40	2,4	0,18
BHVO-1	(2,1±0,5)*	2,8±0,4	0,15	0,24	0,63	2,33
RGM-1	4,1±0,4	4,7±0,8	0,18	0,10	1,8	1,13
Zn						
QLO-1	61±3	62,1±12	0,21	0,05	4,2	0,21
BHVO-1	105±5	104,8±7,6	0,10	0,05	2	-0,02
RGM-1	32±6	33,9±3,5	0,11	0,19	0,57	0,63

Примечание: символами * и ** обозначены предполагаемые и информационные значения.

Для результатов анализа по методике [10] "соответствие цели" при использовании их в программе [5] показано в таблице 4 для трех стандартных образцов Геологической службы США. Результат признается правильным, если $Z \leq 2$ и

неудовлетворительным, требующим внесения поправок в методику измерения для $Z \geq 3$. Представленные в таблице 4 результаты анализа удовлетворяют этому критерию, кроме результатов для серебра (BHVO-1). Результаты для Ge и Sn

стандартных образцах QLO-1 и BHVO-1 с критерием, близким к допустимому ($Z \leq 2$), мы признаем приемлемыми, полагая, что принятый критерий является слишком "жестким" для микроэлементов и не учитывает влияние неоднородности распределения [15]. Кроме того, для этих образцов в [7] приведены только предварительные данные аттестации для Ge и Sn.

Полученные данные о содержании В, Сu, Ge,

Mo, Pb, Sn, Zn в стандартных образцах горных пород разного состава, в том числе в базальте BCR-1, позволяют считать, что результаты атомно-эмиссионного анализа в условиях применяемой методики удовлетворяют критерию "прослеживаемости". Это позволяет представить результаты для стандартных образцов, не имеющих аттестованных оценок содержаний (табл.5).

Таблица 5

Результаты определения содержания элементов атомно-эмиссионным методом в стандартных образцах с не аттестованными (не/ат) или предварительными содержаниями (мг/кг)

	B	Cu	Ge	Mo	Pb	Sn	Zn
BCR-2							
Определено	5,8±0,9	29,7±5,1	0,97±0,20	-	10,4±1,4	3,1±0,5	122±+28
Сат±Дат [21]	не/ат	19±2	не/ат	248±17	11±2	не/ат	127±+9
CCB-1							
Определено	7,2±1,2	<5	0,9±0,2	1,1±0,1	22,6± 2,5	1,6±0,2	113,4±10
Сат±Дат [22]	(7)	5±1	(1,2)	1,1±0,2	21±4	(1,9)	109±15
СКД-1							
Определено	52,5±9	34,8±2,6	1,1±0,2	0,65±0,13	22,2±3,4	5,8±0,9	68,7±8,3
Сат±Дат [22]	46±7	39±6	(1,4)	(0,8)	24±3	4,0±0,4	71±8
СТ-2							
Определено	5,5±2,1	187±9	1,3±0,3	0,9±0,2	2,0±0,3	2,3±0,3	117±11
Сат±Дат [10]	(3,8)	180±17	1,5±0,2	(0,9)	(2)	(2)	112±11
СДУ-1							
Определено	6,6±1,7	-	0,62±0,17	0,7±0,03	<1	1,9±0,5	48±8
Сат±Дат [10]	не/ат	33±4	не/ат	не/ат	не/ат	не/ат	30±4

Примечание: Предварительные оценки содержаний в СО, установленные при аттестации по ограниченному числу результатов, указаны в скобках. Прочерк означает, что элемент не определялся

ЛИТЕРАТУРА

- Kane Jean S An interpretation of ISO Guidelines for the certification of geological reference materials./ Kane Jean S. and Potts Philip J. //Geostandards Newsletter, 1999. V.23. P.209-221 .
- Kane Jean S. The use of reference materials: A tutorial. // Geostandards Newsletter : The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. V.25, №1. P.7-22.
- Kane Jean S. Fitness-for-Purpose of reference material reference values in relation to traceability of measurement as illustrated by USGS BCR-1, NIST SRM610 and IAEA NBS28.// Geostandards and Geoanalytical research, 2002. V. 26. P.7-29
- Kane Jean S. Traceability in geochemical analysis/ Kane Jean S. And Potts Philip J // Geostandards Newsletter. 2002. V.26, №2. P. 171-180.
- Thompson M. GeoPT1. International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories—Report on Round 1 (July1996) / M.Thompson, P.J.Potts and P.C.Webb. // Geostandards Newsletter. 1996. V.20, P. 295-325.
- Darnley A.G/ et al. Recommendation for International Geochemical Mapping. Final report of IGCP Project, 259. Ottawa: Unesco Publishing. 1995. P.121.
- Govindaraju K // Special issue of Geostandards Newsletter.1994. V.18. P.158.
- ISO Guide 33 1989. Uses of certified reference materials. International Organisation for Certification (Geneva), 12P.
- Kensaku Okamoto. // CITAG News, February, 2003. P. 1
- Кузнецова А.И. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag, В, Сu, Ga, Mo, Pb, Sn, Тl и Zn в геологических материалах методом атомно-эмиссионной спектрографии / И.Кузнецова., Н.Л.Чумакова // ЖАХ. 1988. Т.43, №12. С.2183-2190.
- Kuznetsova Albina I. Determination of "Difficult" Elements Ag, B, Ge, Mo, Sn, Tl and W in Geochemical Reference Samples and Silicate Rocks of the GeoPT Proficiency Testing Series by DC Arc Atomic Emission Spectrometry. /Albina I Kuznetsova and Nina L.Chumakova// Geostandards Newsletter : The Journal of Geostandards and

- Geoanalysis. 2002. V.26, 3. P. 307-312.
12. Potts P.J. A perspective on the evaluation of geo-analytical techniques for silicate rocks. // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1998. V.22. C.57-68.
13. Certificate of Geochemical Standard Reference Materials. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration. Langfang. 1986. P.25
14. Gladney Ernest S. 1988 Compilation of elemental concentration data for USGS Basalt BCR-1 / Gladney Ernest S., Jons Elizabeth A and Nickell Eric J. // Geostandards Newsletter. 1990, V.14, №2. P. 209-359
15. Кузнецова А.И. Критерии оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб /А.И.Кузнецова, В.А.Русакова, О.В.Зарубина / Журнал аналитической химии. 1999. Т.54, №10. С1014-1018
16. Gladney E.S., Roelands I. // Geostandards Newsletter. 1988. V.12. P.253
17. Wilson S.A. 1997. United State Geological Survey. Certificate of Analysis. Basalt, Columbia River. BCR-2. Open-file report. 1998.

* * * * *

"FITNESS FOR PURPOSE" AND TRACEABILITY" OF RESULTS OF MICROELEMENT MEASUREMENTS IN REFERENCE SAMPLES OF ROCKS BY ATOMIC EMISSION ANALYSIS

A.I.Kuznetsova, N.L.Chumakova, O.V.Zarubina

The criteria of "fitness-for-purpose" and "traceability" were assessed for a set of standard samples of rocks, provided by Geological Surveys of China (GSR rock series) and the USA (QLO-1, BHVO-1, RGM-1) and standard samples SG-1A, SG-2, SG-3, SGD-2, ST-2, applied for controlling calibration when measuring Ag, B, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn by atomic-emission method. In most cases precision of attestation is comparable with that of analysis reproducibility, i.e. the criterion of "fitness-for-purpose" $3 < (S_{\text{Ротн}} / \Delta_{\text{вт.отн}}) < 10$ is not performed. "Traceability" of results of atomic emission analysis for the elements to be defined is confirmed by agreement of average contents revealed under conditions of attested technique with certified and attested contents in standard samples BCR-1 and GSR series. Results for Ag make an exception. The results of defining the elements in standard samples QLO-1, BHVO-1, and RGM-1 satisfy the criterion "fitness-for-purpose" for laboratories working to the applied geochemistry.