

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

**Кузнецова А.И., Зарубина О.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского Отделения Российской Академии Наук  
email: [kuznets@igc.irk.ru](mailto:kuznets@igc.irk.ru)*

В течение 16-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 более 80-ти лабораторий многих стран мира.

«Профессиональное тестирование является формой внешнего контроля, позволяющей выявить погрешности в результатах анализа, оценивать работу по сравнению с другими лабораториями и стимулирует улучшение качества» ( Организаторы программы)



## Аналитическая схема, применяемая в Институте геохимии

РФА	ИСП-МС	ААА	АЭА
SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, TiO <sub>2</sub> , Sr, MgO, MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ba, Nb, Y, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, U, As, Sb, 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	Ag, B, Ge, Mo, Sn, Cu, Pb, Be, W, Co, Cr, Tl, Ga, Sc, Ni, V, Ba, Sr, Zn, TR(5)
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.

GeoPT	Состав	Шифр
1	Микрогранит	G-94
2	Вулканический туфф	OU-1
3	Гранит	YG-1
4	Долерит	OU-2
5	Андезит	AMH-1
6	Микрогранит	OU-3
7	<b>Плаггиогнейс</b>	<b>GBPG-1</b>
8	Микро-диорит	OU-4
9	<b>Сланец</b>	<b>OU-6</b>
10	Морской осадок, Китай	CH-1
11	Долерит	OU-5
12	Серпентинит	GAS
13	Лесс	Koln Loess
14	Щелочной гранит	OSHBO
15	Океанический донный осадок, Китай	MSAN
16	Базальт	BNV-1
17	Известковый песчаник	OU-8
18	Кварцевый диорит	KPT-1
19	Габбро	MGR-N
20	Ультраосновная порода	OPY-1
21	гранит	MGT-1
22	базальт	MBL-1
23	Lake pegmatite	OU-9
24	песчаник	OU-10
25	базальт	HTB-1
26	Портланд цемент	OPC-1
27	Андезит	MGL-AND
28	Сланец	SBC-1
29	Нефелиновая порода	NKT-1
30	Сиенит	CG-2
30A	Известняк	ML-2
31	Модифицированный речной осадок	SdAR-1

$$Z = \frac{X - X(a)}{H(a)}$$

X-результат анализа

X(a)-принятое содержание в исследуемом образце  
(робастная оценка среднего для распределения  
результатов, представленных участниками)

H(a)-допустимая погрешность результата  
(модель зависимости стандартного отклонения от  
концентрации в виде функции, предложенной Хорвитцем)

1 категория анализа  $H(a)=0.01C^{0.8495}$

2 категория анализа  $H(a)=0.02C^{0.8495}$

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

Компоненты	Интервал X(a) (% m/m)	s <sub>r</sub>		
		1*	2**	3**
SiO <sub>2</sub>	74,0-51,09	0,25-0,42	1,05-1,11	0,7-0,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,5-15,3	0,24-0,64	1,2-1,5	2,8-8,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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<sub>r</sub>, принятое в GeoPT; 3\*\*-допустимое значение s<sub>r</sub>, принятое в ОСТ 41-08-214-04.2004

Для макрокомпонентов, величина относительного стандартного отклонения, для измеренного содержания X от принятого в Программе— X(a) меньше, чем требуется по критерию Программы. 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.

«В будущем необходимо рассмотреть критерий правильности отдельно для разных элементов в зависимости от концентрации и от области применения данных. Это может усложнить схему оценки, но будет полезным в дальнейшей работе» **M. Thompson, F. Potts**

$S(a)=0.01C^{0.8495}$  -критерий GeoPT (1\*)

$S(a)=0.035C^{0.8495}$ , если  $C \leq 0,1\%$ ,

$S(a)=0.005C^{0.5}$ , если  $C \geq 0,1\%$  -предлагаемый критерий (2\*\*)

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

<b>Концентрация</b>	<b>1*</b>	<b>2**</b>
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)

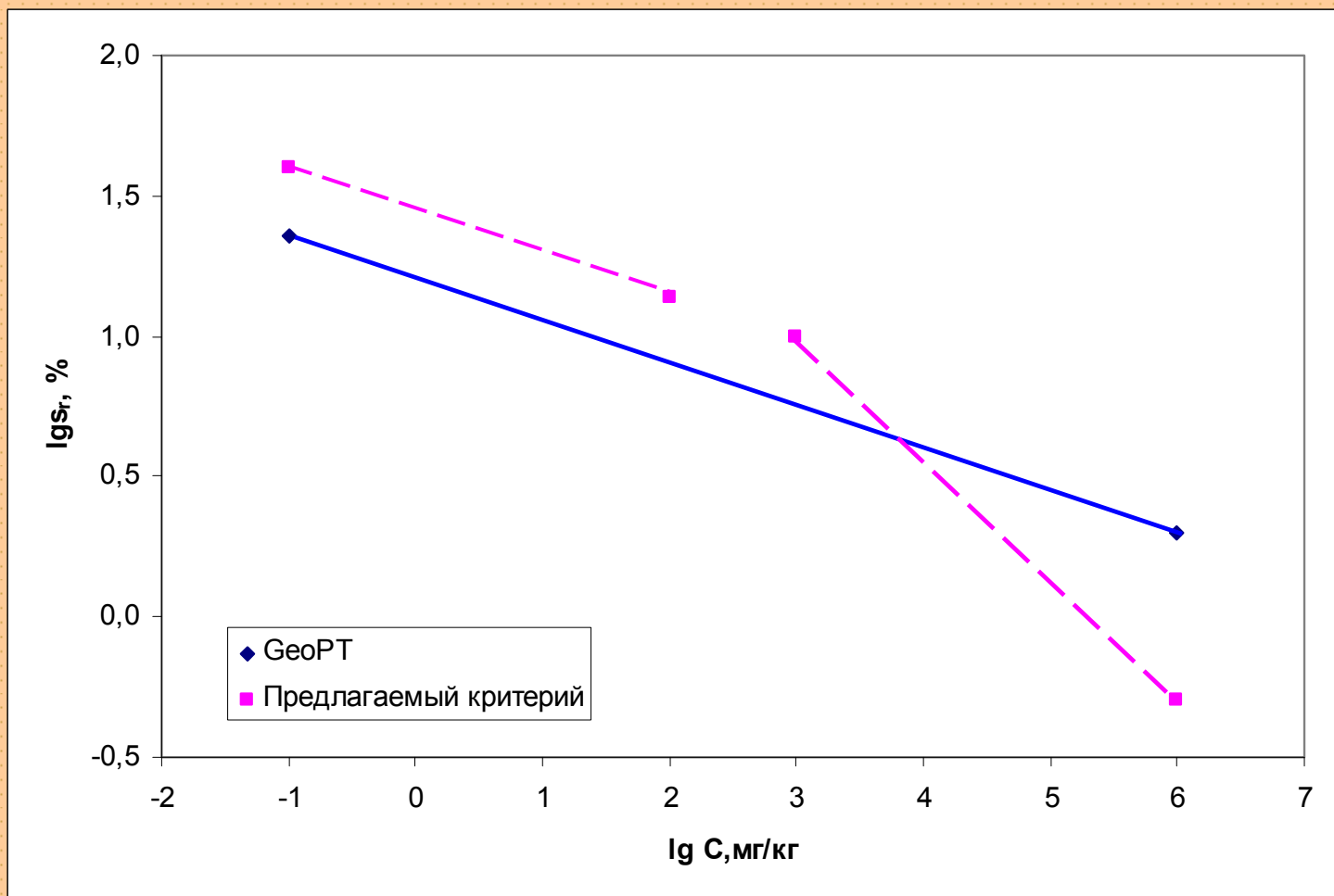


Рис. 1. Зависимость  $S_r$  от концентрации в соответствии с критериями GeoPT и предлагаемом авторами



# Информационная форма представления в Наблюдательный комитет

## *SECTION 1: Information about your laboratory and the techniques used*

<b>GeoPT Round No.:</b>	GeoPT-31	(GeoPTnn)
<b>Sample identifier:</b>	SdAR-1	
Submission date	14.06.2012	(dd/mm/yy)
Main contact:	A.I.Kuznetsova	
Name(s) of analysts (if different):	A.I. Kuznetsova, O. Zarubina, E. Smirnova, N. Chumakova, V. Rusakova, G. Pogudina, E. Savenkova, T. Voronova, I. Chmelevckaya, T. Aysueva, A. Finkelstein, E. Chuparina	
Address:	Institute of Geochemistry, SB RAS, 664033 P.B.4019, Irkutsk	
Post / zip code:	P.B.4019 / 664033	
Country:	Russia	
Telephone no:	7(3952)425837	
Fax no:	7(3952)427050	
e-mail:	kuznets@igc.irk.ru	
<b>Details of techniques used:</b>		
<b>Technique 2</b>		
Identifier on results sheet:	A1	
Mass of test portion used:	2g	
Form of sample presentation:	pressed tablets	
Analytical technique used:	X-ray fluorescence spectrometry	
<b>Technique 6</b>		
Identifier on results sheet:	E	
Mass of test portion used:	0.5 g	
Form of sample presentation:	digested with HClO <sub>4</sub> -HF	
Analytical technique used:	AAS	
<b>Technique 9</b>		
identifier:	K	
mass of test portion:	0.1 g	
sample preparation:	fused with metaborate lithium	
analytical technique	ICP-MS	

# Результаты для GeoPT-31 (модифицированный речной грунт)

		for data quality		Assigned	Target	XRF	Z	AES	Z	AAA	Z	CP-MS	Z
		1	2										
SiO2	A	72.0		71,94	0,7559	72,00	0,08						
TiO2	A	0.653		0,628	0,0135	0,65	1,85						
Al2O3	A	11.87		11,8	0,1627	11,87	0,43						
Fe2O3	A	4.715		4,629	0,0735	4,72	1,17						
MnO	A		0.676	0,698	0,0147	0,676	-0,75						
MgO	A		0.858	0,807	0,0167	0,86	1,53						
CaO	A		0.858	0,799	0,0165	0,86	1,79						
Na2O	D	1.701		1,61	0,03	1,65	0,67			1,70	<b>3,03</b>		
K2O	D	3.312		3,633	0,0598	3,53	-0,89			3,31	<b>5,37</b>		
Corg			0.39										
P2O5	A		0.164	0,16	0,004	0,164	1,0						
LOI	B		2.950	2,62	0,0235	2,95	<b>7,02</b>						
Ag	C		4,1	3,6	0,2375			4,1	1,05	3,23	0,78		
As	E		48.0	36,43	1,6963	34	-0,72			48,0	<b>3,41</b>		
B	C		11.0					11					
Ba	A2		845.0	794,3	23,255	845	1,09	790	-0,09			746,65	-1,02
Be	C		2,8	2,518	0,1753			2,8	0,80			2,99	1,35
Bi	E		2.630	1,77	0,1299					2,63	<b>3,31</b>		
Cd	E		6.710	5,27	0,3282					6,71	2,19		
Ce	K	119,49		110,9	4,365			130	2,19			119,5	0,98
Co	C		10.0	10,71	0,5997	9	-1,43	10	-0,59	14	2,33	11,3	0,52
Cr	E		106	92,67	3,7491	84	-1,16	100	0,98	106	1,78	104,48	1,58
Cs	D		5.0	4,762	0,3012					5,00	0,40		
Cu	E		328	302	10,227	350	2,35	280	-1,08	328	1,27	288,1	-0,68
Dy	K		7,68	7,315	0,4337							7,68	0,42
Er	K		4,93	4,326	0,2776							4,93	1,09
Eu	K	1,42		1,338	0,1024							1,42	0,40
F	M		880					820		880			
Ga	K	17,33		17,17	0,2603	15	<b>-4,17</b>	18,0	1,59			17,33	0,31
Gd	K	8,71		7,5	0,443							8,71	1,37
Ge	C		1.0	1,429	0,1083			1,0	-1,98				
Hf	K		13,52									13,52	
Hg	N		0.099							0,10			
Ho	K	1,68		1,480	0,1116							1,68	0,90

## Результаты для ГеоРТ-31 (модифицированный речной грунт)

		for data quality		Assigned	Target	XRF	Z	AES	Z	AAA	Z	ICP-MS	Z
		1	2										
<b>In</b>				1	0,08								
<b>La</b>	<b>K</b>		51,94	58,25	2,5269			69	2,13			51,9	1,25
<b>Li</b>	<b>D</b>	30,0		29,14	1,4032					30	0,61		
<b>Lu</b>	<b>K</b>	0,75		0,669	0,0569							0,75	0,71
<b>Mo</b>	<b>C</b>	9,9		12,6	0,7			9,9	-1,93				
<b>Nb</b>	<b>K</b>		37,41	34,7	1,6275	34	-0,22					37,41	0,83
<b>Nd</b>	<b>K</b>	50,0		46,08	2,0709			52	1,43			50,0	1,89
<b>Ni</b>	<b>Al</b>		37,0	40,8	1,8677	37	-1,02	47	1,66	49	2,20	36,72	-1,09
<b>Pb</b>	<b>E</b>		860	979,3	27,783	796	<b>-3,30</b>	1000	0,37	860	2,15	954,66	-0,44
<b>Pd</b>													
<b>Pr</b>	<b>K</b>	12,66		12,55	0,686							12,66	0,16
<b>Pt</b>													
<b>Rb</b>	<b>D</b>	145,0		142,8	5,413	142	-0,07			145	0,41	132,1	-0,99
<b>Re</b>													
<b>Rh</b>													
<b>Ru</b>													
<b>S</b>													
<b>Sb</b>	<b>E</b>		4,620	6,667	0,4008					4,62	2,55	5,40	-1,58
<b>Sc</b>	<b>K</b>		6,69	8,2	0,4778	12	<b>3,98</b>	8,8	0,63			6,69	-1,58
<b>Se</b>													
<b>Sm</b>	<b>K</b>	9,53		8,525	0,4939							9,53	2,03
<b>Sn</b>	<b>C</b>		4,3	2,939	0,2			4,3	<b>3,40</b>				
<b>Sr</b>	<b>A</b>		175,0	151,5	5,692	175	2,06	170	1,63	170	1,63	153	0,17
<b>Ta</b>	<b>K</b>		2,47	2,202	0,1564							2,47	0,86
<b>Tb</b>	<b>K</b>	1,31		1,213	0,0942							1,31	1,03
<b>Te</b>										1,25			
<b>Th</b>	<b>K</b>	20,65		17,97	0,9305	26	<b>4,31</b>					20,65	2,88
<b>Tl</b>	<b>C</b>		2,10	2,435	0,1703			2,10	-0,98				
<b>Tm</b>	<b>K</b>	0,75		0,662	0,0563							0,75	1,56
<b>U</b>	<b>K</b>	4,90		4,277	0,2749	3,40	-1,60					4,90	2,27
<b>V</b>	<b>Al</b>		75,0	68,27	2,892	75	1,16	83,0	2,55	70	0,30	69,0	0,13
<b>W</b>	<b>C</b>		11,0	10,29	0,58			11	0,61			10,57	0,24
<b>Y</b>	<b>K</b>		40,73	40,9	1,8713	22	<b>-5,05</b>	48	1,90			40,73	-0,05
<b>Yb</b>	<b>K</b>	4,95		4,28	0,275							4,95	2,44
<b>Zn</b>	<b>E</b>		910	932,1	26,641	858	-1,39	830	-1,92	910	0,41	888,3	-0,82
<b>Zr</b>	<b>A</b>		387,00	352,8	11,672	387	1,47					356,14	0,14

# «Профессиональное тестирование в аналитических лабораториях» **M.Thompson, 1996.**

Получение достоверных аналитических данных в рутинных условиях невозможно без применения описанных и утвержденных методик, соответствующих условиям задачи, и участия в программах профессионального тестирования

Участие в профессиональном тестировании позволяет:

- Оценить свою работу по сравнению с данными других участников Программы
- Стимулирует улучшение качества анализа
- Выявляет неожиданные погрешности анализа

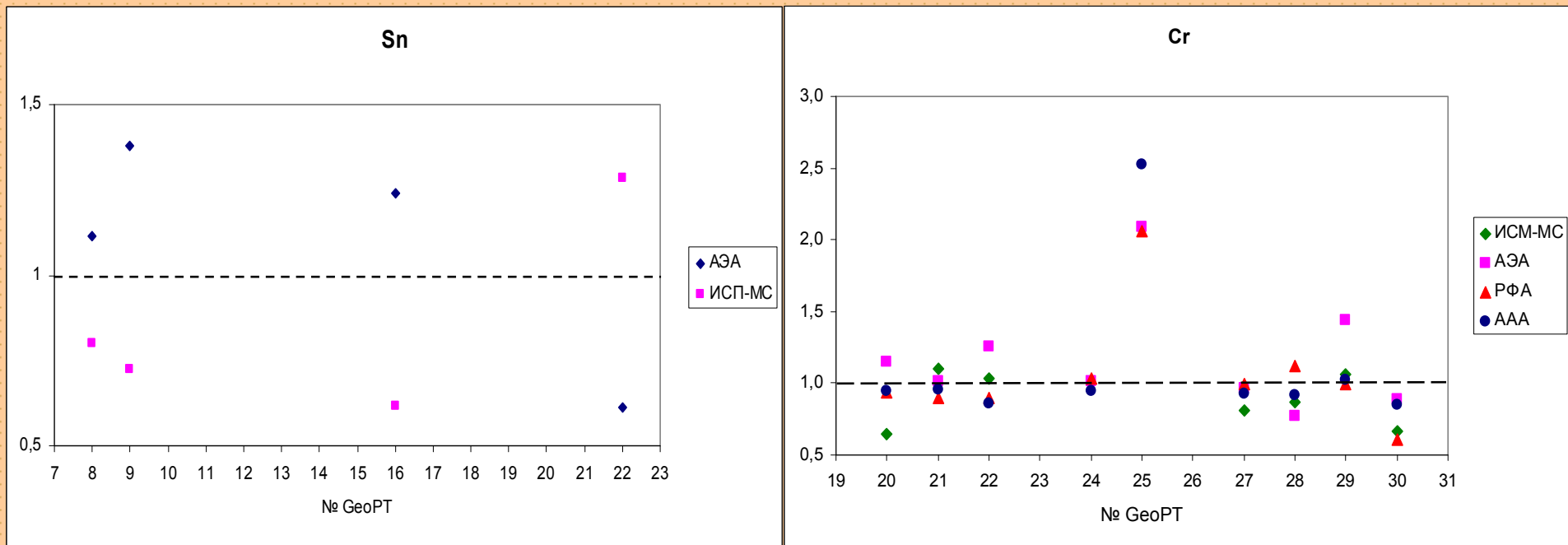


Рис. 2 Соотношение результатов, полученных разными методами, с принятыми значениями GeoPT для Sn и Cr

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АНАЛИТИКОВ ИНСТИТУТА  
ГЕОХИМИИ СО РАН ПО ПРОГРАММЕ ГЕОРТ ОПУБЛИКОВАНЫ**

**В 2001-2012 г.г. В ЖУРНАЛАХ:**

**«АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ»**

**«ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ»**

**«ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ»**

**«GEOSTANDARDS AND GEOANALYNICAL RESEARCH»**

**АВТОРЫ ПУБЛИКАЦИЙ:**

**А.И. КУЗНЕЦОВА, Л.Л. ПЕТРОВ, А.Л. ФИНКЕЛЬШТЕЙН,**

**В.И. МЕНЬШИКОВ, О.В. ЗАРУБИНА, Н.Л. ЧУМАКОВА,**

**Т.С. АЙСУЕВА, О.А. СКЛЯРОВА, Т.М. ВОРОНОВА,**

**М.Г. КАЖАРСКАЯ, Л.Н. МАТВЕЕВА.**



***СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ***