

УДК 543.423:577.17:502.7:389.620

КОНТРОЛЬ ПРАВИЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАРКОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ Ba и Sr В ГОРНЫХ ПОРОДАХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРОВ НА МНОГОКАНАЛЬНОМ АНАЛИЗАТОРЕ МАЭС

А.И. Кузнецова, В.А. Русакова

*Институт геохимии им. А. П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
kuznets @igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 1 октября 2009 г.

Контроль правильности результатов при определении концентраций Ba и Sr, соответствующих нижнему интервалу (кларкам) содержаний в горных породах, представляет определенные трудности для прямых методов анализа. Эти трудности определения и контроля связаны, прежде всего, с ограниченным числом доступных стандартных образцов состава горных пород с кларковыми содержаниями для контроля градуирования и достаточно большими погрешностями их аттестации. Сличением содержаний Ba и Sr, установленных в коллекции образцов горных пород, с содержаниями в сертифицированных стандартных образцах и оценка адекватности по *F*-критерию составлена коллекция для контроля градуирования. Правильность результатов анализа в этих условиях градуирования подтверждена сравнением с результатами метода ИСП-МС.

В работе указаны условия регистрации аналитических линий на анализаторе МАЭС и метрологические характеристики методики определения Ba и Sr: пределы обнаружения и воспроизводимость результатов анализа.

Ключевые слова: горные породы, кларковые содержания Ba и Sr, атомно-эмиссионный анализ, контроль правильности, многоканальный анализатор МАЭС.

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

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

Автор более 160 печатных работ.

Русакова Виктория Алексеевна – ведущий инженер.

Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб.

Автор 14 печатных работ.

Барий и стронций являются трассерами геохимических процессов и оценка их содержания в горных породах важна при выполнении многих проектов «чистой» и прикладной геохимии. Так, например, барий, наряду с другими элементами, используется при геохимической типизации гранитов и оценке их потенциальной рудоносности [1], при определении геохимической специализации и формационном анализе пегматитов [2]. Содержания Ba и Sr в эндогенных кальцитах изменяются от 0,001 до 1-1,5 мас. % и более, что служит индикатором их принадлежности к различным типам пород [3]. При исследовании названных и других геологических процессов (метаморфизма, метасоматоза, гидротермальных преобразований) необходимо

знание о содержании Ba и Sr в широком диапазоне концентраций – от мг/кг до мас. %.

В Институте геохимии СО РАН эти элементы определяются методами рентгенофлуоресцентного (РФА) и атомно-эмиссионного спектрального (АЭСА) анализов, а также масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Применение прямых РФА и АЭСА позволяет получать большой объем аналитической информации для выполняемых геохимических исследований.

В многоэлементной методике атомно-эмиссионного анализа с возбуждением в дуге, стабилизированной воздушным потоком, кроме названных элементов, определяются Cr, Ni, Co, Ga, V и Sc [4]. После установки аналитического комплекса МАЭС фотографическая регистра-

ция спектров в этой методике была заменена на фотоэлектрическую [5]. Здесь при одновременной регистрации спектров на двух спектрографах ДФС-8 и ДФС-13 и анализаторах атомно-эмиссионных спектров МАЭС, установленных в фокальной плоскости спектрографов, появилась возможность определять Ва и Sr в необходимом концентрационном интервале, начиная с нижнего диапазона содержаний в горных породах, составляющего 1-10 мг/кг [6].

На приборе ДФС-13 регистрируют аналитические линии Ва 307.16 и Sr 346,45 и линия элемента сравнения Pd 302.7 нм, а на приборе ДФС-8 – аналитические линии Ва 455.40 и Sr 460.73 нм (рис. 1).

Определение содержаний стронция и бария, соответствующих нижнему диапазону (кларкам) этих элементов в горных породах (n мг/кг), представляет определенные трудности для прямых методов анализа. Трудности определения и контроля правильности связаны, прежде всего, с ограниченным числом доступных стандартных образцов состава горных пород для контроля градуирования и достаточно большими погрешностями аттестации для образцов с низкими содержаниями. В перечне сертифицированных стандартных образцов в [7, 8] для Ва и Sr указано не более 10-ти образцов с содержаниями, меньшими, чем 40 мг/кг, причем для многих велика погрешность аттестации или приведены лишь предварительные данные.

Задача данной работы состояла в подборе коллекции стандартных образцов и образцов горных пород для градуирования в области кларковых содержаний с целью обеспечения правильности результатов анализа. После сличения установленных содержаний Ва и Sr с содержаниями в сертифицированных стандартных образцах и оценки адекватности по F -критерию [9] предполагалось использовать выбранные образцы горных пород в рутинных условиях анализа для контроля градуирования.

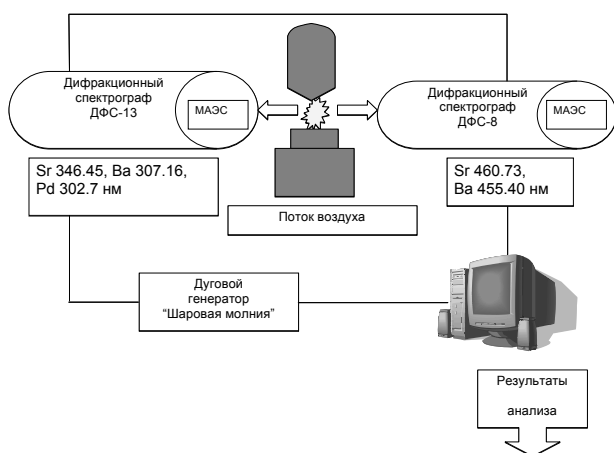


Рис. 1. Схема установки для регистрации атомно-эмиссионных спектров на многоканальном анализаторе МАЭС

Условия выполнения анализа

Условия выполнения анализа указаны в [5]. Программное обеспечение Атом-3.1, используемое в многоканальном анализаторе МАЭС, позволяет рассчитать для каждой спектральной линии несколько значений аналитического параметра (АП), задавая различные способы учёта фона и вычисления интенсивности спектрального сигнала. В зависимости от ширины контура линии, наличия спектральных помех и интенсивности окружающего фона в расчёт аналитического параметра линии может быть вовлечено различное количество фотодиодных ячеек. Если ширина регистрируемой линии превышает размер одного диода, при вычислении интенсивностей необходимо вовлекать в расчёт несколько диодов. Программа автоматически выбирает заданное число диодов с максимальной интенсивностью в районе расположения линии. Для учёта спектрального фона слева, справа от линии или под спектральной линией выбираются участки спектра, свободные от мешающих линий, и наиболее полно отражающие интенсивность фона под измеряемой линией.

При определении кларковых содержаний бария и стронция по линиям Ва 455.40 и Sr 460.73 нм измерения выполняли с использованием одного диода, и фон измеряли под максимумом пика. Градуировочные графики строили в координатах $\lg(I_n/I_{cp}) - \lg C$, где I_n – интенсивность аналитической линии, I_{cp} – интенсивность линии стандарта. В качестве элемента внутреннего стандарта использовали палладий (линией сравнения Pd 302.7 нм).

Построение градуировочных графиков

Проблема градуирования является важной составляющей в перечне методических приемов, обеспечивающих правильность результатов инструментальных методов анализа.

При подборе коллекции стандартных образцов для градуирования учитывалась рекомендация [10] использовать стандартные образцы с погрешностью аттестации в 3-10 раз меньшей по сравнению с погрешностью аналитических измерений. Мы применяли аттестованные наиболее авторитетными организациями стандартные образцы, с диапазоном содержаний, указанным в прописи методики анализа. Это стандартные образцы горных пород и донных грунтов геологических служб Китая, США и Института геохимии СО РАН, для которых в большинстве случаев выполняется названная рекомендация. Использовали также образцы Международной программы GeoPT с принятыми (assigned) содержаниями Ва.

Программа «Атом-3.1» в комплексе МАЭС позволяет в процессе анализа исключать из графика те стандартные образцы (СО), результаты для которых не согласуются с результатами для других СО, что может быть связано с большой погрешностью аттестации. При этом градуировочные графики должны иметь угловой коэффициент, близкий к единице. Такой подход обеспечивает правильное построение графиков, что особенно важно в области низких содержаний элементов, где погрешность аттестации стандартных образцов, применяемых для градуирования, велика и соответствует погрешности анализа. В этой области оценки содержаний элементов обычно завышаются. Поэтому по рекомендации [11] определения можно выполнять на продолжении линейного графика с исключением младших стандартных образцов. Причиной уменьшения наклона графика в области низких концентрация, кроме завышения аттестованных содержаний, может также быть и неправильный учет фона.

На рис. 2 показаны градуировочные графики, построенные по сертифицированным стандартным образцам, область спектра и условия регистрации аналитических линий Ba 455.40 и Sr 460.73 нм на МАЭС.

При построении графиков были исключены некоторые стандартные образцы, аттестованные значения которых не согласовались с содержанием большинства других стандартных образцов. Из графика для Ba 455.40 нм исключен образец UB-N (ANRT, Париж; серпентинит). Из графика для Sr 460.73 нм исключены образцы GSR-4,5 (Институт геофизических и геохимических поисков, Китай; песчаник, сланец). Для последних мы не нашли причины несогласованности с результатами других стандартных образцов.

Оценка метрологических характеристик методики (пределов обнаружения, сходимости и правильности результатов)

Важными характеристиками применяемой методики являются достигаемые пределы обнаружения (ПрО), которые должны обеспечивать возможность определения кларковых концентраций Ba и Sr в горных породах.

Для оценки ПрО использовалось два способа: по 3σ критерию для холостого опыта или для пробы с минимальным содержанием определяемого элемента и по зависимости относительного стандартного отклонения S_r от концентрации элемента $S_r = f(C)$. В качестве холостого опыта использовали пробу с минимальным содержанием определяемого элемента (2 мг/кг для Ba и 0,3 мг/кг для Sr). Пределы обнаружения по

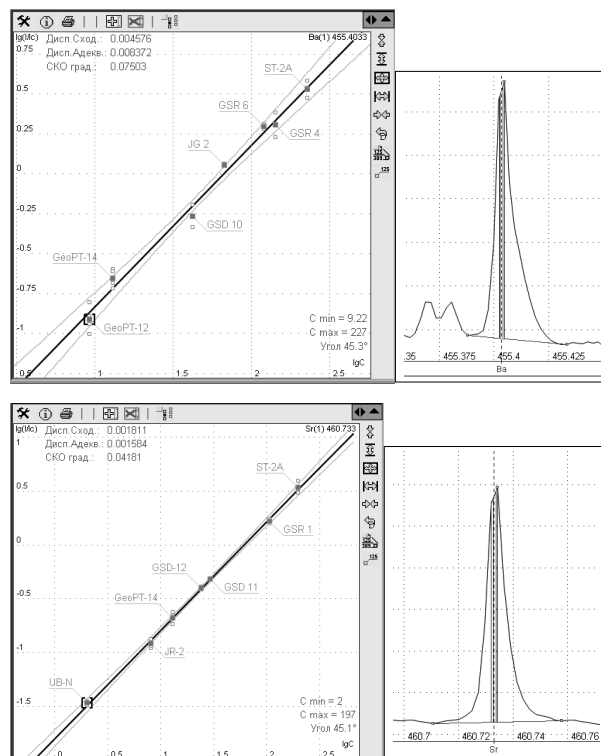


Рис. 2. Градуировочные графики, область спектра и условия регистрации аналитических линий Ba 455.40 и Sr 460.73 нм

3σ критерию составили 3 мг/кг и 1 мг/кг соответственно для бария и стронция.

Оценка воспроизводимости результатов и нижнего интервала определяемых содержаний, соответствующего величине относительного стандартного отклонения $S_r = 0,30$, выполнена по зависимостям $S_r = f(C)$, которые рассчитывались по 20-25 параллельным измерениям для холостого опыта и для анализируемых проб. Полученные зависимости S_r от концентрации элементов показывают, что сходимость результатов составляет 0,15-0,20 для концентраций, близких к пределу обнаружения (рис. 3). Считая, что для количественных методов анализа предел обнаружения соответствует воспроизво-

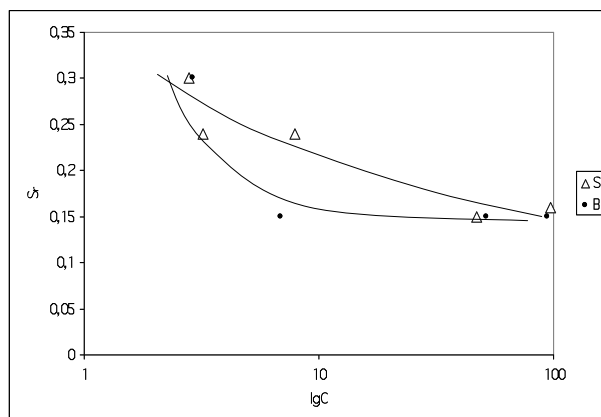


Рис. 3. Зависимость относительного стандартного отклонения от концентрации элементов при определении Ba и Sr

димости измерений $S_r \approx 0,30$, можно принять, что установленные пределы обнаружения для двух способов оценки значимо не различаются, если учесть, что различие в 2 раза обычно признается незначимым из-за статистического характера этих оценок.

Выбор коллекции образцов для контроля градуирования. Контроль правильности по результатам оценки адекватности градуировочного графика (F -критерий)

При выборе образцов для контроля градуирования анализировали доступные стандартные образцы состава горных пород и коллекцию горных пород с кларковыми содержаниями Ва и Sr. Последние были представлены коллегами-геохимиками по результатам анализов методом ИСП-МС. С этой же целью использовали дополнительную коллекцию стандартных образцов, аттестованных с большими погрешностями в области менее 10-40 мг/кг Ва и Sr [7]. Содержания элементов в этих коллекциях были определены по графикам на рис. 2, полученным по «очищенной» выборке стандартных образцов. Далее оценивали согласованность содержаний в общей коллекции. Для этого по программе «Атом-3-1» по F -критерию оценивали адекватность уравнения регрессии, рассчитанного по результатам анализа аттестованных стандартных образцов и образцов, используемых для контроля градуирования. Критерий F рассчитывается по:

$$F = S_{ад}^2 / S_{сход}^2,$$

где $S_{ад}^2$, $S_{сход}^2$ - дисперсии адекватности и сходимости измерений. Если расчетное значение F - критерия не превышает табличное, то это говорит об адекватности градуировки по стандартным образцам и анализируемым пробам, т.е. о согласованности их содержаний.

В табл. 1 приведены значения F -критерия и характеристики градуировочных графиков для определения Ва и Sr, полученных по коллекции сертифицированных стандартных образцов. Здесь же указаны характеристики для коллекции, в которую кроме этих образцов включены стандартные образцы и образцы горных пород, содержания Ва и Sr в которых установлены по графикам на рис. 2. Полученные оценки F -критерия меньше табличных, что подтверждает согласованность содержаний в коллекции сертифицированных стандартных образцов и дополнительной коллекции стандартных образцов и проб. Это позволяет сделать вывод, что дополнительная коллекция может быть использована для контроля градуирования.

Результаты определения Ва и Sr в коллекции стандартных образцов. Межметодный контроль

В табл. 2 сравниваются результаты для Ва и Sr, установленные методом АЭСА, с аттестованными значениями в дополнительной коллекции стандартных образцов и образцов Международной программы GeoPT.

В большинстве стандартных образцов, указанных в табл. 2, содержания, установленные АЭСА, совпадают в пределах погрешности измерений и аттестации с аттестованными значениями по [7,8] или с предварительными оценками. Исключением является стандартный образец СГ-1. В образцах GeoPT наши результаты для Ва соответствуют предварительным оценкам, представленным Наблюдательным комитетом программы. Но для Sr в GeoPT-20 и GeoPT-12 нами получены более низкие содержания. Отметим, что погрешность аттестации содержаний, указанных в табл. 2, составляет 20-40 отн. %.

В табл. 3 представлены результаты определения Ва и Sr в коллекции лейкократовых гранитов и оценка относительного расхождения

Таблица 1

Оценка согласованности содержаний, установленных методом АЭСА в коллекции стандартных образцов и горных пород, по критерию Фишера

№ пп	Линия элемента, нм	Характеристики градуировочного графика (ГГ)							
		m	Диапазон ГГ, мг/кг		Дисперсия		СКО	Критерий Фишера	
			C_{min}	C_{max}	сходимости	адекватности		факт.	табл.
1	Ba 455.4	7	9,2	227	0,0037	0,0016	0,053	0,43	3,9
	Sr 460.7	7	1,8	197	0,0018	0,059	0,057	3,3	3,5
2	Ba 455.4	26	2,4	227	0,0034	0,0023	0,054	0,66	1,90
	Sr 460.7	25	0,63	197	0,0027	0,0019	0,048	0,68	1,9

Примечание: m – число использованных стандартных образцов и образцов GeoPT; ГГ – градуировочный график; 1 – графики построены по сертифицированным СО; 2 – графики построены по коллекции СО и горных пород; факт. – фактически; табл. – табличное значение; СКО – среднеквадратичное отклонение; C_{min} и C_{max} – минимальное и максимальное содержание в образцах для градуирования, мг/кг.

Таблица 2

Сравнение содержаний Ва и Sr, установленных методом АЭА, с аттестованными содержаниями в стандартных образцах и образцах Международной программы GeoPT, мг/кг.

Образцы для градуировки		Ва		Sr	
		аттестовано	определено	аттестовано	определено
СО	СГ- 1А	19 ± 4	4,9 ± 1,5	20 ± 3	6,0 ± 1,8
	BIR-1	7,7 ± 2,2	15 ± 5	108 ± 14	130 ± 15
	JP-1	19,5 ± 9,4	9,0 ± 2,8	3,3 ± 1,88	0,63 ± 0,18
	JR-2	39,5 ± 17,2	29 ± 8	8,11 ± 2,31	7,1 ± 2,2
	СГ-3	90 ± 20	80 ± 16	8 ± 2	10 ± 3
	UB-N	27 ± 3	40 ± 12	9 ± 1,8	2,0 ± 0,6
	JG-2	81 ± 23,5	79 ± 16	17,9 ± 3,5	21 ± 6
	СДУ-1	-	2,4 ± 0,7	18 ± 3	13 ± 4
	GSD-10	42 ± 11	38 ± 7	25 ± 4	19 ± 7
	JR-1	50,3 ± 10,2	68 ± 18	29,1 ± 5,2	30 ± 9
	IG-2	81 ± 23,5	79 ± 22	17,9 ± 3,5	21 ± 6
Образцы GeoPT	GeoPT 6	28,75	39 ± 12	11,21	15 ± 4
	GeoPT-12	9,22	8,8 ± 2,5	7,65	2,0 ± 0,5
	GeoPT 14	13	15 ± 4	13	12 ± 5
	GeoPT 20	-	4,9 ± 1,5	15,99	8,9 ± 2,8
	GeoPT 23	(8,75) *	14 ± 2	-	38 ± 11

Примечание: * - предварительная оценка.

Таблица 3

Сравнение содержаний Ва и Sr, установленных методами АЭА и ИСП-МС* в коллекции горных пород (лейкократовых гранитов), мг/кг (аналитики Е.В. Смирнова, Н.В. Пахомова). $\Delta = (C_{\text{АЭА}} - C_{\text{ИСП-МС}}) / C_{\text{ИСП-МС}}$

№ п/п	Ва			Sr		
	АЭСА	ИСП-МС	Δ	АЭСА	ИСП-МС	Δ
1	290	240	0,21	110	103	0,07
2	180	156	0,15	81	76	0,07
3	170	141	0,21	49	46	0,07
4	64	49	0,31	36	22	0,64
5	110	79	0,39	31	28	0,11
6	48	37	0,30	17	16	0,06
7	47	42	0,12	20	40	-0,50
8	51	45	0,13	22	26,5	-0,17
9	56	<30		23	20	0,15
10	170	167	0,02	43	56	-0,23
11	61	65	-0,06	29	38	-0,24
12	24	<5		9,8	11	-0,11
13	230	178	0,29	38	38	0,00
14	31	22	0,41	21	19	0,11
15	5,2	5	0,04	2	3	-0,33
16	6,8	11	-0,38	2,2	5	-0,56
17	7,2	11	-0,35	13	16	-0,19
18	11	12	-0,08	23	22	0,05
19	16	18	-0,11	33	39	-0,15
20	11	8	0,38	3,6	3	0,20

с результатами определений методом ИСП-МС. Анализ данных таблицы позволяет сделать заключение, что относительное расхождение результатов двух методов в большинстве случаев не превышает 0.30-0.40. Эти образцы могут быть использованы для градуирования. Большие расхождения для отдельных проб могут быть связа-

ны с определением в области предела обнаружения метода.

Авторы выражают признательность коллегам – сотрудникам Института геохимии СО РАН В.Д. Козлову и А.Б. Перепелову, представившим коллекцию горных пород с кларковыми содержаниями бария и стронция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М.: Наука, 1977. 280с.
2. Макагон В. М., Шмакин Б. М. Геохимия главных формаций гранитных пегматитов. Новосибирск: Наука, 1988. 210 с.
3. Воробьев Е. И. Чароит. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. 140 с.
4. Кузнецова А. И., Русакова В. А., Зарубина О. В. Критерий оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб // Ж. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 10. С. 1014-1019.
5. Русакова В. А., Кузнецова А. И. Применение многоканального анализатора МАЭС при определении Cr, Ni, Co, V, Sc, Ga, Ba, Sr в горных породах и почвах // Заводская лаборатория. 2008. Т. 74, №1. С. 16-21.
6. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1997. 183 с.
7. Электронный ресурс: <http://www.geostandards.lanl.gov/MaterialsByNumber.htm> (дата обращения: 20.05.2009).
8. Special Issue of Geostandards Newsletter. 1994. V. 28. 158 p.
9. Орлов А. Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1977. 222 с.
10. Kane J. S. Fitness - for purpose of reference material reference values in relation to traceability of measurement, as illustrated by USGS BCR-1, NIST SRM 610 and IAEA NBS28 // Geostandards and Geoanalytical research. 2002. V. 26, № 1. P. 7-29.
11. Путьмаков А. Н. О расширении возможностей эмиссионного спектрального анализа и существующих ограничениях // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 141-146.

**THE CONTROL OF THE ACCURACY OF BA AND SR DETERMINATIONS
CORRESPONDING TO THE LOWER LIMIT (CLARKE) CONTENTS IN
ROCKS BY ATOMIC-EMISSION METHOD WITH SPECTRA REGISTRATION
VIA MULTI-CHANNEL ANALYZER MAES**

A.I. Kuznetsova, V.A. Rusakova

*A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 664033,
Irkutsk, Favorsky str. 1 a*

The insurance of the accuracy of Ba and Sr determinations corresponding to the lower limit (Clarke) contents in rocks is of certain difficulty for direct methods of analysis. The analytical difficulties to determine these elements arise mainly from a limited number of certified reference samples showing Clarke concentrations for control of the calibration and too large uncertainties of reference value in these samples. The collection for calibration was set up by comparison of Ba and Sr content determined in collection of rocks with content in certified reference samples via calculating the adequacy of regression equation by *F*-criterion. The accuracy in these conditions of calibration was validated by results of ICP-MS method.

The paper discusses the conditions to register analytical lines on MAES analyzer and metrological characteristics of the procedure to determine Ba and Sr (detection limits and analytical results reproducibility).

Key words: rocks, klarke for Ba and Sr, atomic-emission method, control of accuracy, multi-channel analyzer MAES.