

УДК 543.423.577.17:502.7:389.620

ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТИ НЕОДНОРОДНОСТИ И ВЕЛИЧИНЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРОБЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Cr, Co, Ni, V В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

А.И. Кузнецова, О.В. Зарубина, В.А. Русакова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033 Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а
kuznets@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 5 июля 2012 г.,
после исправлений – 8 октября 2012 г.

Обсуждается влияние неоднородности распределения микроэлементов в образцах горных пород Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) на результаты определения Cr, Ni, V и Co разными методами анализа – АЭА, ААА, РФА, ИСП-МС. 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 при использовании ограниченной аналитической пробы.

Ключевые слова: горные породы, Международная программа тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT), межметодный контроль правильности, неоднородность распределения, размер аналитической пробы, Cr, Ni, V, Co.

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 170 печатных работ.

Зарубина Ольга Васильевна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб, объектов окружающей среды; контроль качества результатов; почвоведение.

Автор 45 публикаций.

Русакова Виктория Алексеевна – ведущий инженер Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб, объектов окружающей среды.

Автор 18 публикаций.

Введение

Аналитические подразделения Института геохимии СО РАН в течение 15 лет участвуют в Международной Программе тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) [1] и представляют в Наблюдательный комитет результаты для более 50 макро- и микроэлементов в разных раундах данной программы. Участие в Программе является формой независимого внешнего контроля, позволяющего оценить возможности применяемых методик анализа при использовании результатов в геохимических исследованиях. Образцы Программы анализируются всеми действующими в Институте геохимии методами элементного анализа.

В Программе GeoPT для анализа представляются пробы, существенно различающиеся по

составу: горные породы от ультраосновного до кислого состава, океанические и речные грунты и др. Правильность представляемых результатов оценивается по критериям, предложенным Наблюдательным комитетом Программы для результатов 1 или 2 категории, соответственно для результатов, применяемых в исследованиях «чистой» или прикладной геохимии. Согласно Протоколу Программы результаты анализа участников оцениваются с помощью критерия Z в виде: $Z = \frac{X - X(a)}{H(a)}$, где X – результат анализа, $X(a)$ – принятое содержание в исследуемом образце, $H(a)$ – допустимая погрешность результата. Величина допустимого относительного стандартного отклонения s_r , соответствующего $H(a)$ указана в табл.1. Если $X(a)$ и $H(a)$ являются правильными оценками среднего и стандартного отклонения, а распределение ре-

Таблица 1

Величина допустимого относительного стандартного отклонения s_r , соответствующего допустимой погрешности результата $H(a)$ в Программе GeoPT

Массовая доля	s_r	
	категория 1	категория 2
100 %	1.0	2.0
10 %	1.4	2.8
1 %	2.0	4.0
1000 мг/кг	2.8	5.6
100 мг/кг	4.0	8.0
10 мг/кг	5.7	11.4
1 мг/кг	8.0	16.0
0.1 мг/кг	11.3	22.6

зультатов подчиняется нормальному закону, то Z должно быть также распределено нормально со средним, равным нулю и стандартным отклонением, равным 1. В Протоколе для Z принято условие, если $Z \geq \pm 3$, то в методике анализа существует неприемлемый источник погрешностей, и требуются дополнительные исследования. Если же большинство Z находятся в интервале $\pm 2 \leq Z < \pm 3$, и лишь несколько результатов за пределами этой границы, то считают, что методика работает правильно.

В большинстве случаев наши результаты удовлетворяют критерию правильности, принятому в Программе. В то же время для некоторых элементов обнаруживаются проблемы, связанные как с результатами применяемых нами аналитических методов, так, возможно, и с оценкой содержания элемента (assigned), предлагаемым Наблюдательным комитетом. Межлабораторный контроль, выполняемый в аналитических подразделениях Института геохимии СО РАН, обнаружил постоянное расхождение результатов для некоторых элементов. К числу их относятся Cr, Ni, V и, в меньшей степени, Co.

В настоящей работе обсуждается определение этих «проблемных» элементов разными методами анализа, применяемым в Институте геохимии СО РАН. Мы считаем, что для них большое число неудовлетворительных результатов по оценке Наблюдательного комитета, полученных всеми участниками Программы, и большое различие в оценке содержания, установленное разными методами в Институте геохимии, связано

с особенностью анализируемых проб, а именно с неоднородным распределением элементов, и зависимостью результатов анализа от размера аналитической пробы.

Определение Cr, Ni, V и Co в образцах Программы GeoPT

В Институте геохимии СО РАН при определении Cr, Ni, V и Co используются как прямые методы анализа – атомно-эмиссионный (АЭА) и рентгено-флуоресцентный (РФА), так и методы с разложением – атомно-абсорбционный (ААА) и масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Поэтому мы имели возможность сравнить результаты разных методов анализа, использующих разную величину аналитической пробы и разные приемы пробоподготовки – без предварительного разложения, прямые, и с разложением. Размер аналитической пробы, используемой нами в разных методах, составляет 0.03 г и 0.10 (АЭА и ИСП-МС), 0.5 и 1.2 г (ААА, РФА).

В табл. 2 показана обобщенная характеристика результатов, полученных нами при определении Co, Cr, Ni и V атомно-эмиссионным методом в 30 раундах Программы GeoPT. В данной таблице указано число образцов n с принятой оценкой содержания, процент результатов АЭА (А), удовлетворительных по критерию Программы GeoPT для исследований в прикладной геохимии, и число промахов АЭА (В) по этому критерию Программы.

Как следует из представленных данных в табл. 2, наибольшее число неудовлетворительных

Таблица 2

Результаты атомно-эмиссионного анализа для 30 раундов Программы GeoPT: А – результаты, удовлетворяющие критерию Программы GeoPT

Элемент	n (число образцов с принятым содержанием)	А, %	В (число промахов по критерию Z)
Co	25	96	1
Ni	26	73	7
V	28	75	7
Cr	28	67	10

Таблица 3

Содержания Co, Ni, Cr и V в породах среднего состава, представленные Институтом геохимии СО РАН в Наблюдательный комитет Программы GeoPT и принятые в Программе (мг/кг)

№ раунда GeoPT и состав образца	Элемент	Принятое значение (assigned)	РФА	ААА	АЭА	ИСП-МС
4 Долерит	Co	44.8	-	-	43.7	48
	Cr	97	-	-	140	
	Ni	51.77	-	-	58	74
	V	339.3	-	-	340	420
11 Долерит	Co	38.6	-	45	44	46.11
	Cr	38.4	41	38.4	68	47.48
	Ni	15	-	16.8	14.6	17.53
	V	447.8	-	450	482	576.68
15 Океанический осадок	Co	23.7	27.4	21	30	29.08
	Cr	77.4	82.9	61	107	-
	Ni	29	-	39.5	46	42.16
	V	197.9	215	190	264	251
19 Габбро	Co	35.34	43	34	39	37.5
	Cr	39.77	51	46	31	37.7
	Ni	19.7	25	26	25	20.2
	V	452.8	472	470	420	461

результатов АЭА, использующего наименьшую аналитическую пробу, получено для хрома и меньше – для кобальта. Для кобальта только в одном из 30 образцов Программы, в образце базальта GeoPT-16, результат АЭА был выше принятого в Программе и установленного другими методами в Институте. Результаты методики АЭА, представленные нами для хрома в 28 образцах с принятой или предварительной (provisional) оценкой содержания, удовлетворительны в 18 образцах и неудовлетворительны в 10.

Расхождение результатов разных методов в Институте геохимии СО РАН между собой и с

принятыми содержаниями в Программе по Cr, Ni и V установлены для пород среднего состава. В качестве примера (табл. 3) приведены результаты определения Co, Cr, Ni и V в нескольких образцах Программы, полученные в Институте геохимии. Больше всего расхождений результатов с принятым содержанием в образцах и между разными методами обнаруживается также для хрома и меньше – для кобальта.

Учитывая все рассмотренные результаты, мы дополнительно изучили данные определения хрома. В табл. 4 показано содержание хрома, установленное разными методами в Институте

Таблица 4

Содержания хрома, принятые Наблюдательным комитетом Программы GeoPT и установленные при межметодном контроле в Институте геохимии СО РАН (мг/кг).

№ раунда GeoPT и состав образца	Принятое значение (assigned)	АЭА	ААА	ИСП-МС	РФА	Z _{АЭА}
4 Долерит	97	140	139	-	-	5.51
5 Андезит	40.89	56	58	-	-	4.57
9 Сланец	70.87	96	-	-	78	4.2
2 Вулкан. туфф	27.65	40	30	-	26	4.75
11 Долерит	38.4	68	38.4	-	41	7.82
15 Океан. осадок	77.4	107	61	-	82.9	4.63
29 Нефелинит	438	630	450	-	436	6.85
12 Серпентинит	2788	2332	2800	2880	-	-3.35
19 Габбро	39.77*	31	46	37.7	51	-2.4
22 Базальт	214.81	270	185	222.7	193	3.6
25 Базальт	10.7*	22.4	27	-	22	9.73

Примечание: Прочерк означает отсутствие результата; * – предварительная оценка содержания.

геохимии и принятыми или предварительными в Программе ГеоРТ для образцов с «промахами» АЭА (по критерию $Z \geq \pm(2-3)$) для исследований в прикладной геохимии). Анализ данных таблицы показывает, что для некоторых образцов правильность более высоких результатов АЭА для хрома по сравнению с принятыми в Программе подтверждается совпадением с результатами межметодного независимого контроля в Институте геохимии (ГеоРТ-4-долерит, 5-андезит, 25-базальт). В остальных образцах результаты разных методов, использующих аналитические пробы разного размера, различаются.

Результаты определения хрома, представляемые всеми участниками Программы в разных образцах, также существенно различаются. Интервал представляемых результатов обычно широкий, и оценка принятого содержания хрома в пробах Программы ГеоРТ, вероятно, встречает определенные трудности. Поэтому число неудовлетворительных результатов по критерию Программы в некоторых раундах составляет 40-60 % от общего числа результатов.

Предполагая, что это может быть связано со свойствами анализируемых проб, а именно с неоднородностью распределения хрома в породах основного состава, для которых по геохимическим данным проявление неоднородности распределения хрома более вероятно, мы рассмотрели результаты для двух пород Программы – оливинового долерита ГеоРТ-11 и габбро-ГеоРТ-19.

Интервал содержания хрома, установленных как прямыми методами, так и методами с разложением всеми участниками Программы, в образце долерита ГеоРТ-11 составляет от <10 до >90 мг/кг при принятом содержании – 38.4 мг/кг [2]. В цитируемом отчете Наблюдательного комитета Программы ГеоРТ [2] отмечено, что исследование однородности распределения элементов обнаружило значимое различие содержания Co, Ni, Th, U, Ga, Mo, As, Sb между отдельными навесками образца (пакетами). Участникам Программы предлагается учитывать это при обсуждении результатов. Хотя авторы отчета не указывают на различие в содержании хрома между исследованными пакетами пробы, но представленное исследование неоднородности позволяют нам предполагать, что влияние неоднородности распределения возможно и для хрома при использовании меньшей аналитической пробы, чем используется при исследовании неоднородности в [2].

В образце габбро-19, в отличие от других пород Программы, для большего числа элементов не принято среднее содержание [3]. Для хрома в отчете Программы приводится только предварительная оценка 39.77 мг/кг, интервал представленных содержаний составляет от <10 до >70 мг/кг.

Для кобальта результаты всех наших методов в ГеоРТ-11 и -19 совпадают между собой и с

принятым содержанием в пределах погрешности измерения.

Мы предполагаем, что различие в результатах для хрома и кобальта, представляемых участниками программы с использованием разных методов анализа 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.

Исследование влияния неоднородности на результаты определения Co, Cr, Ni, V и величину минимальной аналитической пробы в породах основного состава

Выполненные ранее исследования [4, 5] позволяют считать, что неоднородность распределения микроэлементов в образцах горных пород является первичным источником погрешностей анализа, особенно при использовании ограниченного размера аналитической пробы.

Детальный анализ причин межлабораторных погрешностей, основанных на экспериментальных данных, полученных при аттестации стандартных образцов состава горных пород, позволил в свое время В.Г. Хитрову в известной монографии «Надежность анализа горных пород» сделать вывод, что погрешности могут генерироваться самой исследуемой пробой [4]. В цитируемой работе был сделан вывод, что неизменно наблюдаемое превышение межлабораторных дисперсий результатов анализа над внутрилабораторными объясняется не качеством пробоподготовки, а неоднородностью пробы, являющейся ее неотъемлемым свойством, и величина погрешности измерения отражает не только аналитические погрешности, но и погрешности пробоотбора.

Вклад погрешности неоднородности в общую погрешность анализа при рутинных анализах горных пород может быть существенно выше погрешности измерения [5]. Исследования для большого числа элементов, приуроченных к аксессуарным и основным минералам породы или занимающим промежуточное положение, в коллекции проб разного состава (ультраосновные, основные, средние и кислые породы) показали, что погрешность воспроизводимости измерения в условиях применяемой нами методики АЭА не превышает 10-15 %. В то же время общая погрешность анализа может составлять для разных элементов и пород более 100 %. Ухудшение воспроизводимости результатов, связанное с неоднородностью, в большей мере было выявлено для Ag, B, Cr, Ni, V, Mo и Co. В этом случае величина представительной навески,

для которой неоднородность распределения не влияет на результаты анализа в условиях применяемой нами методики АЭА, составляет для пород основного состава при определении хрома 0.60 г и общая погрешность анализа $s_{г.общ} = 0.83$ [5].

В применяемой нами методике атомно-эмиссионного анализа для нивелирования матричных влияний используется возбуждение спектров в дуге, стабилизированной потоком воздуха, так называемой дуге Сталлвуда [6]. Ранее, в результате исследований школы Я.Д. Райхбаума, было установлено, что в дуге Сталлвуда увеличивается скорость испарения за счет быстрого сгорания электрода и одновременно из-за охлаждения электрода уменьшаются диффузионные потери и возможность образования труднолетучих соединений элементов в канале, что обеспечивает нивелирование матричных помех. Со стабилизацией положения дугового столба и процесса испарения связано также улучшение воспроизводимости измерений, снижение s_r до 10-15 % [7]. Нивелирование матричных помех иллюстрируется графиком зависимости измеренного аналитического параметра от аттестованного содержания хрома «lg (I_г) - lg C» в большой коллекции стандартных образцов горных пород разного химического состава (рисунок).

Для оценки влияния неоднородности и величины аналитической пробы на результаты определения Co, Cr, Ni, V в образцах основного были выполнены исследования для двух образцов габбро: образцы 1, 2 (коллекция Института геохимии) и образцов программы GeoPT-11 (долерит) и GeoPT-19 (габбро). Это исследование было выполнено для результатов атомно-эмиссионного анализа при использовании минимальной аналитической пробы по сравнению с другими методами, применяемыми в Институте геохимии СО РАН. Влияние неоднородности в этом случае может проявляться в большей мере.

Для образцов 1 и 2 мы имели данные о форме вхождения хрома: в образце 1 хром присутствует в концентрированной форме в виде хромита; в образце 2 – в рассеянной форме, т.е. предположительно приурочен к одному или нескольким минералам, составляющим сравнительно большую долю породы (рассеяние или вкрапление в главных породообразующих минералах). Для образцов Программы GeoPT такие данные не были представлены руководителями Программы.

Для оценки погрешности анализа и погрешности неоднородности выполнен дисперсионный анализ, позволяющий разделить эти погрешности. Анализировали 12 навесок образцов по два определения для каждой. После получения результатов выполнили простой дисперсионный анализ, позволяющий выделить дисперсию $s_{м/н}^2$, обусловленную различием содержания между разными навесками пробы и дисперсию воспроизводимости измеренных содержаний в пробе $s_{вн/н}^2$.

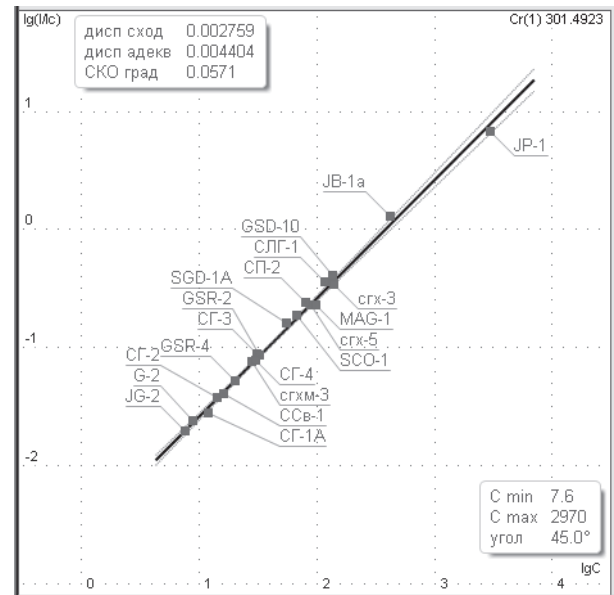


Рис. Зависимость величины аналитического параметра lg (I_г) от содержания хрома в стандартных образцах, различающихся по составу. Определение хрома атомно-эмиссионным методом [6]

Значимость различия дисперсий оценивалась по критерию $F_{рас} = s_{м/н}^2 / s_{вн/н}^2$. Если получается $F_{рас} > F_{табл}$, то фактор неоднородности признается значимым и рассчитывается значение дисперсии неоднородности σ_n и воспроизводимости σ_v . В противном случае принимали $\sigma_n = 0$ и рассчитывали сводную дисперсию. Далее для оценки погрешности неоднородности $\sigma_{г,н}$ (%) по отношению к нормируемой точности измерений состава использовали критерий ничтожно малых погрешностей, выражаемый неравенством: $\gamma_n = \sigma_{г,н} / \sigma_{г,доп}$, где $\sigma_{г,доп}$ – допуск внутрилабораторного контроля [8]. Если $\gamma_n \geq 0.33$, то фактор неоднородности признается существенным для указанной массы материала и принятого допуска внутрилабораторного контроля. Массу аналитической навески (P, г), при которой обеспечивается малое влияние неоднородности и выполняется условие $\gamma_n \leq 0.33$, рассчитывали с помощью константы неоднородности $K_s = \sigma_{г,н}^2 \cdot P_{ан}$. С учетом величин K_s и γ_n , величина минимальной представительной навески в граммах выражается $P \geq K_s / (0.33 \cdot \sigma_{г,доп})^2$ [9]. Для исследуемых проб и элементов $\sigma_{г,доп}$ составляет 0.10-0.30.

Результаты оценки неоднородности и величины представительной аналитической навески (P, г) в образцах горных пород основного состава (образцы 1 и 2) представлены в табл. 5. Как следует из результатов, представленных в табл. 5, для пробы 1 неоднородность оказалась выявленной на уровне значимости 0.2 по всем исследуемым элементам, а для пробы 2 только по никелю ($F_{рас} > F_{табл}$). Мы связываем это с названными выше характеристиками проб, а именно с присутствием хромита в пробе 1. При этом по всем элементам (кроме кобальта в пробе 1) фактор неоднородности

Таблица 5

Оценка неоднородности распределения элементов и величины представительной аналитической навески (P, g) в образцах габбро 1 и 2 ($F_{табл} = 1.7$)

Элемент	Проба	C, мг/кг	$F_{расч}$	$\sigma_{г,в}$	$\sigma_{г,н}$	$\sigma_{г,общ}$	$\gamma_{нн}$	$P_{min.g}$
Co	1	59	2.40	0.08	0.06	0.10	0.21	0.01
	2	61	1.58	0.19	0.10	0.21	0.34	0.03
Cr	1	283	2.26	0.07	0.06	0.09	0.56	0.09
	2	295	1.16	0.17	0.05	0.18	0.49	0.07
Ni	1	157	2.42	0.11	0.09	0.14	0.39	0.04
	2	129	2.46	0.18	0.16	0.24	0.69	0.13
V	1	407	3.51	0.08	0.09	0.12	0.42	0.05
	2	401	1.53	0.13	0.07	0.15	0.33	0.03

Обозначения $F_{расч}$, $\sigma_{г,в}$, $\sigma_{г,н}$, $\sigma_{г,общ}$, $\gamma_{нн}$ в тексте по [8, 9].

признается существенным для указанной массы материала и принятого допуска внутрилабораторного контроля ($\gamma_{нн} \geq 0.33$) и влияние неоднородности проявляется в увеличении $\sigma_{г,общ}$. Величина минимальной аналитической пробы только для кобальта в обеих пробах и для ванадия для второй пробы соответствует указанной в методике АЭА (0.03 г). В остальных случаях она ее превышает.

Результаты оценки неоднородности и величины представительной аналитической навески (P, g) в образцах пород основного состава Программы GeoPT показаны в табл. 6. Неоднородность значима во всех случаях, кроме никеля в образце GeoPT-19 ($F_{расч} > F_{табл}$). При этом по хрому для всех образцов фактор неоднородности признается существенным для указанной массы материала и принятого допуска внутрилабораторного контроля. Величина минимальной аналитической пробы для всех элементов в GeoPT-11 превышает указанную в методике для АЭА. В остальных случаях или соответствует указанной в методике АЭА (0.03 г) или меньше ее.

Отметим, что результаты, установленные нами в рутинных условиях по двум измерениям и

представленные в Наблюдательный комитет, отличаются от установленных при дисперсионном анализе по большому числу измерений (табл. 3, 4, 6). Мы связываем это различие с влиянием погрешности неоднородности и величиной аналитической пробы.

Выводы

При определении Cr, Ni, V и Co в горных породах основного состава необходимо учитывать влияние неоднородности распределения элементов на результаты методов анализа с ограниченной аналитической пробой. В исследованной нами коллекции проб навеска, используемая при АЭА, во многих случаях оказалась недостаточной, и неоднородность влияет на результаты анализа. Это также относится и к методу ИСП-МС. Влияние величины аналитической пробы, вероятно, является одной из причин широкого интервала содержаний, представляемого всеми участниками Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT при определении Cr, Ni и V.

Таблица 6

Оценка неоднородности распределения элементов и величины представительной аналитической навески (P, g) в образцах Программы GeoPT ($F_{табл} = 1.7$)

Элемент	Проба	C, мг/кг	$F_{расч}$	$\sigma_{г,в}$	$\sigma_{г,н}$	$\sigma_{г,общ}$	$\gamma_{нн}$	$P_{min.g}$
Co	GeoPT-11 долерит	46	4.3	0.11	0.14	0.18	0.47	0.06
Cr		49	1.8	0.16	0.10	0.19	0.54	0.08
Ni		20	3.9	0.18	0.22	0.29	0.73	0.13
V		574	2.4	0.15	0.12	0.19	0.67	0.09
Co	GeoPT-19 габбро	37	2.70	0.16	0.08	0.18	0.26	0.02
Cr		49	2.42	0.16	0.07	0.17	0.33	0.03
Ni		24	1.71	0.23	0.07	0.24	0.24	0.02
V		564	1.96	0.16	0.06	0.17	0.20	0.03

Обозначения $F_{расч}$, $\sigma_{г,в}$, $\sigma_{г,н}$, $\sigma_{г,общ}$, $\gamma_{нн}$ в тексте по [8, 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Thompson M., Potts P.J., Webb P.C. GeoPT-1. International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories-Report on Round 1 (July 1996) // Geostandards Newsletter. 1996. V. 20, № 2, P. 295-325.
2. GeoPT-11 - an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories - report on round 11 / Potts P. J., et [al] // July 2002 (OU-5 Leaton dolerite). International Association of Geoanalysts: Unpublished report.
3. GeoPT-19 - an international proficiency test for analytical geochemistry laboratories - report on round 19 / Webb P. C., et [al] // July 2006 (Gabbro, MGR-N). International Association of Geoanalysts: Unpublished report.
4. Надежность анализа горных пород / В.Г. Хитров и [др.]. М.: Наука, 1985. 301 с.
5. Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Оценка влияния неоднородности минеральных проб на результаты атомно-эмиссионного анализа // Ж. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 2. С. 301-308.
6. Кузнецова А.И., Русакова В.А., Зарубина О.В. Критерии оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб // Ж. аналит. химии. 1999. Т. 54, №10. С. 1014-1019.
7. Смирнова Е.В., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1993. 230 с.
8. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М., 2004. 91 с.
9. Jngamells C.O. Control of geochemical error through sampling and subsampling diagrams // Geochem. et cosmochem. Acta. 1974. V. 38. P. 1225-1237

THE EFFECT OF INHOMOGENEITY ERROR AND SIZE OF ANALYTICAL SAMPLE ON Cr, Co, Ni AND V DETERMINATIONS IN ROCKS

A.I. Kuznetsova, O.V. Zarubina, V.A. Rusakova

*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
664033, Irkutsk, Russia
kuznets@igc.irk.ru*

The influence of the inhomogeneous distribution of trace elements (Cr, Ni, V, Co) in samples of the International Program of Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories (GeoPT), has been discussed. Procedure standard analysis of variance (ANOVA) proved the influence the heterogeneity of the elements distribution on the total error of the results for a limited analytical sample.

Key words: rocks, International Program of Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories (GeoPT), control accuracy, the heterogeneity of the distribution, the size of the analytical sample.