

УДК 543.06 : 550.8

Г. М. МКРТЧЯН, М. Я. МАРТИРОСЯН

ПРОБЛЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРАВИЛЬНОСТИ И ЕДИНСТВА АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В СОВРЕМЕННОЙ ГЕОЛОГИИ

Статистические межлабораторные исследования последних лет [2, 8, 12, 13, 16—20] показали, что точность результатов анализа, характеризующая их воспроизводимостью за короткий промежуток времени (σ_B), не является представительной метрологической характеристикой метода. Ее вклад в суммарную погрешность ($\sigma_{\Sigma}^2 = \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_T^2 + \sigma_A^2$) незначим по сравнению с ошибками, связанными с составом проб (σ_C), временным фактором (σ_T) и межлабораторными расхождениями (σ_A) (рис. 1).

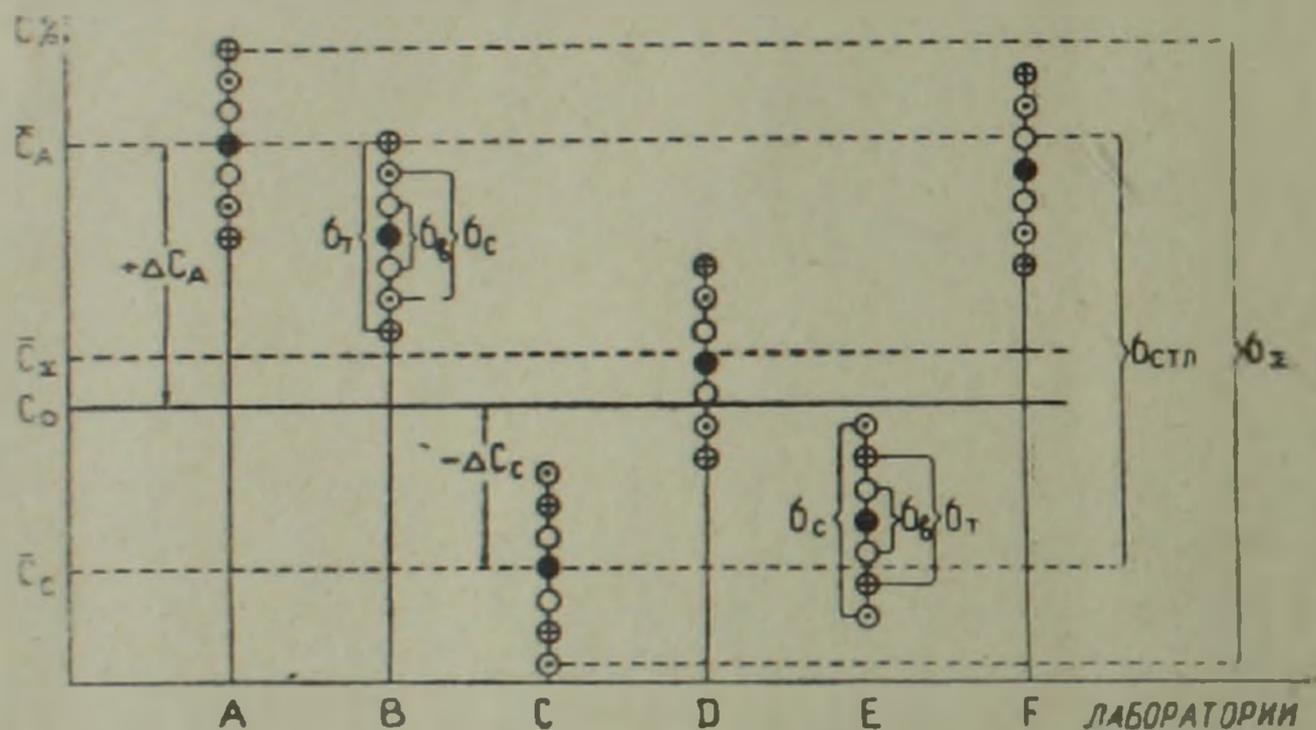


Рис. 1. Основные метрологические категории современного представления точности анализа. $C\%$ — концентрация элемента, A, B, C, D, E, F — отдельные лаборатории σ — среднеквадратичное стандартное отклонение результатов, σ_B — воспроизводимость результатов за короткий промежуток времени, σ_T — воспроизводимость за длительный промежуток времени, σ_C — ошибки, обусловленные составом проб, $\sigma_{стл}$ — межлабораторная воспроизводимость, включающая σ_C и σ_T , σ_{Σ} — суммарная погрешность. C_0 — истинное содержание элемента, \bar{C}_A и \bar{C}_C — средние результаты лабораторий „А“ и „С“, $+\Delta C_A = \bar{C}_A - C_0$ и $-\Delta C_C = \bar{C}_C - C_0$ — систематические ошибки („смещение“ результатов) лабораторий „А“ и „С“. \bar{C}_x — установленное межлабораторное среднее содержание,

Большая величина σ_C , σ_T и σ_A и неучет их создают реальную опасность изучения геологом не природных закономерностей распределения элементов, а неучтенных погрешностей их определения.

Таким образом на современном этапе развития геологической науки снижение уровня $\sigma_{стл} = \sqrt{\sigma_C^2 + \sigma_T^2 + \sigma_A^2}$ является первоочередной за-

дачей, так как большая величина этой погрешности накладывает серьезные ограничения на возможности проведения региональных и глобальных геолого-геохимических исследований с привлечением аналитических данных разных лабораторий и одной лаборатории за длительный промежуток времени.

Обобщая существующие направления в решении проблемы правильности и единства аналитических измерений, нами выделены и рассматриваются три основных аспекта:

1. Стандартизация и унификация методов анализа и аналитической терминологии.

2. Обеспечение лабораторной службы единой, согласованной системой эталонных мер—стандартных образцов состава пород, руд и минералов.

3. Межведомственная научно-методическая координация однопрофильных аналитических лабораторий¹.

Вопросами стандартизации и унификации методов анализа минерального сырья занимаются многие ведущие лаборатории.

Большая работа у нас в Союзе в этом направлении проводится Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) Мингео СССР [9], в составе которого работают секции спектральных, химических, рентгено-спектральных и ядерно-физических методов анализа. На НСАМе рассматриваются, апробируются, утверждаются и рекомендуются к использованию наиболее эффективные методы анализа минерального сырья.

Исследования по стандартизации ведутся также в лаборатории спектрального анализа ИГН АН Арм. ССР. Изучены возможности повышения сопоставимости спектрально-аналитических данных, полученных разными интерпретаторами, в разное время и в разных лабораториях, путем стандартизации основных приемов проведения полного спектрального анализа по методу «ступенчатого ослабления». Составлены стандартизированные аналитические зависимости для спектральных линий 40 элементов на спектрографах ДФС-13 и ИСП-30 (28) и разработана методика их корректировки и адаптации при изменении условий анализа [4,5].

Второй аспект проблемы обеспечения правильности и единства аналитических измерений (единая система геохимических стандартных образцов) заслуживает более подробного рассмотрения.

Почти все современные аналитические методы (за исключением разве «весовых» и «объемных» химических) при определении концентраций элементов используют зависимость различных свойств вещества, именуемых «аналитическим сигналом» (интенсивность излучения или поглощения электромагнитных колебаний определенной длины волны, электропроводность, окраска или мутность раствора и т. д.) от его состава.

¹ Вопросы координации работ лабораторий рассмотрены отдельно [7].

Аналитический сигнал (J) связан с концентрацией (C) неоднозначно. На его величину влияют также внутренние (X) и внешние (Y) помехи («шумы»):

$$I = f(C, X, Y).$$

Законы воздействия X и Y в силу сложности и многообразия факторов до конца не изучены и для их исключения необходима обязательная, предварительная, экспериментальная градуировка анализирующей аппаратуры с помощью эталонов с известным содержанием определяемых элементов. При этом для обеспечения правильности анализа необходимо полное соответствие (идентичность) валового состава анализируемых проб и эталонов, а также формы соединения определяемых элементов в них.

Широко практиковавшееся до последнего времени применение искусственных, синтетических эталонов не обеспечивает этого соответствия и служит источником систематических погрешностей.

Для достижения идентичности состава проб и эталонов необходимо использовать природные эталонные образцы, аналогичные анализируемому, в которых точно установлено содержание определяемого элемента, так называемые «стандартные образцы» (СО).

В общем случае под «стандартом» подразумевают [10] результат конкретной работы по стандартизации, выполненной на основе достижений науки, техники и практического опыта и принятой (утвержденной) компетентной организацией. Это может быть:

1. Документ, содержащий ряд требований (норм), подлежащих выполнению.
2. Основная единица или физическая константа (*ампер, «абс. ноль»*).
3. Предмет для физического сравнения (*кг, метр*).

Геохимические стандартные образцы относятся к 3-ей категории.

«Стандартный образец геологических материалов представляет собой природный образец определенного состава, тщательно измельченный и усредненный, в котором путем многократных анализов, выполненных в нескольких лабораториях, определяется и аттестуется содержание ряда компонентов» [1].

С точки зрения уровня или области применения различают СО: предприятий, республиканские, отраслевые, государственные и международные.

Работа по созданию стандартных образцов связана с преодолением больших теоретических и практических трудностей и объединением усилий многих аналитических лабораторий.

В общем случае она включает в себя отбор и подготовку материала образца, петрографическое и минералогическое описание его, дробление, истирание, усреднение и проверку на гранулометрическую и химическую однородность, расфасовку на небольшие порции, рассылку проб лабораториям-участникам аттестационных анализов, статистическую обработку полученных результатов и расчеты межлабораторных

средних содержаний элементов в образце, оформление свидетельства (сертификата) на СО, прохождение метрологической экспертизы во Всесоюзном центре государственной службы СО и включение их в Государственный реестр.

Большое разнообразие состава горных пород и полезных ископаемых, увеличивающееся природной изменчивостью и вмешательством человека, выдвигает перед лабораториями геологической службы крайне актуальную задачу по созданию необходимого набора СО состава минерального сырья.

Изготовление СО поглощает значительные средства и время, поэтому номенклатура СО, будучи достаточной, не должна быть избыточной.

Рациональная система СО—это наиболее экономичная, позволяющая анализировать максимальное число типов минерального сырья с помощью наименьшего количества образцов.

В настоящее время имеется ограниченное число СО минерального сырья, с полной характеристикой состава, аттестованных на уровне государственных и международных (см. таблицу).

Специальной межведомственной организации по выпуску СО у нас в Союзе нет. Имеется лишь Научно-методический центр ВНИЦ ГССО, который приветствует любую инициативу в этом направлении и проводит метрологическую экспертизу готовых СО.

Большое разнообразие типов минеральных образований (пород, руд и минералов), для которых необходимы СО, расходование их, подобно реактивам, в процессе анализа, ограниченный срок годности, а также непрерывное совершенствование аналитических методов и, соответственно, повышение метрологических требований к точности аттестации, делают проблему обеспеченности геологических исследований СО-ми в международном, союзном и региональном масштабе практически неисчерпаемой и постоянно актуальной.

Специфика металлогенической специализации геологических комплексов территории Армянской ССР, сложность процессов петрогенезиса и рудообразования, а также многообразие полезных ископаемых, усиливают актуальность проблемы стандартизации для минерального сырья республики.

Правомерность постановки такой проблемы в Институте геологических наук АН Арм. ССР в настоящее время обусловлена: накопившимся опытом участия лаборатории спектрального анализа института в проведении аттестационных анализов СО, наличием в лаборатории уникального набора союзных и международных СО (см. таблицу), а также нормативных материалов (ГОСТов) на основные этапы их изготовления.

Постановке и решению проблемы благоприятствует также создание в институте в последнее время объединенного аналитического отдела (ЦОАЛ), способного взять на себя основную нагрузку по изготовлению СО.

При оценке научной и экономической перспективности разработки проблемы СО, в первую очередь следует иметь в виду их аналитико-метрологическое значение. Так, в настоящее время точность работы лабораторий определяется внешним и внутренним контролем [3]. Однако исследования показали, что внутренний контроль выявляет лишь малую часть (σ_0) (рис. 1) общей погрешности (σ_y) и поэтому не имеет смысла, а дорогостоящий внешний контроль в одной лаборатории неэффективен в силу больших межлабораторных расхождений (например, $|\Delta C_A| + |\Delta C_C|$ для лабораторий А и С, рис. 1).

Выход из положения заключается в организации *кругового* контроля, при котором одновременно централизованно контролируются многие однопрофильные лаборатории [6, 11]. Создание такого межведомственного метрологического контролирующего центра является актуальной, однако практически трудновыполнимой задачей.

В настоящее время такую контролирующую роль в известной мере выполняет организация, готовящая СО, при условии привлечения к аттестационным анализам большого числа лабораторий, с последующей публикацией результатов анализа в виде сводных таблиц [14, 15, 17—20].

Правильное использование в процессе анализа (в качестве эталонов) уже аттестованных СО, в которых фактически аккумулирована метрологическая информация по большому числу лабораторий, является значительно более эффективным средством, чем внешний контроль в одной лаборатории.

И, наконец, наличие СО позволит реализовать систему синхронного контроля качества работы лабораторий, при котором геолог одновременно с очередной партией проб в зашифрованном виде сдает на анализ СО и статистической обработкой их результатов объективно оценивает аналитическую дисперсию для изучаемой им совокупности проб.

Однако, как нам представляется, необходимость СО далеко не исчерпывается изложенным аналитико-метрологическим их значением. При правильном планировании и осуществлении работ по изготовлению СО геологическая служба республики помимо прямой отдачи по совершенствованию метрологических характеристик аналитических данных будет иметь не менее важную косвенную—методическую.

Изготовление СО можно успешно сочетать с решением целого ряда минералого-геохимических и петрохимических задач.

Так, в процессе изготовления СО будут совершенствоваться методы изучения, обеспечения и контроля однородности минерального сырья. Получат количественную характеристику: явление расслоения (сегрегации) измельченных проб при их переброске транспортом, степень временной неустойчивости, в частности, сульфидных проб, минимальная величина представительной аналитической навески для различных видов минерального сырья, зависящая, как известно, от природной неоднородности материала и т. д.

Основные государственные и международные позикомпонентные геохимические стандартные образцы пород, руд, минералов и почв

Магматические породы		Стандартный образец (страна-изготовитель)	Стандартизованная разновидность		Стандартный образец (страна-изготовитель)
Класс (основность)	Название		Класс (тип)	Название	
КИСЛЫЕ	Гранит	СГ-1А, СГ-2 (СССР), ОМ (ГДР), ОВ* (Карпато-Балканская геолог. ассоц.), О-1, G-2 (США), ОА, ОН, ОР*, ОС-N (Франция), I-1* (Англия), NIM-D* (ЮАР) .Рыжик* (СССР), OSP-1, OTM-1* (США), JS-1 (Япония) T-1* (Танзания)	Метаморфизованные породы	Глинистый сланец	ТВ (ГДР) TS (ГДР)
	Гранодиорит			Углистый сланец	
	Тоналит				
СРЕДНИЕ	Андезит	AOV-1 (США) DR-N (Франция) МИВ-1, Хибинь-генеральная* (СССР), SCR-1*, BTM-2* (США) SY-1*, SY-2, SY-3 (Канада), NIM-S* (ЮАР) NIM-L* (ЮАР)	Осадочные породы	Песчаник	СА-1 (СССР) СИ-1 (СССР) АН (ГДР) ЧССР ЧССР VS-N (Франция) ВХ-N (Франция)
	Диорит			Известняк	
	Нефелиновый сиенит			Ангидрит	
ОСНОВНЫЕ	Сиенит	BCR-1 (США), BR (Франция), BM (ГДР), JB-1 (Япония) I-3* (Англия) СГД-1А (СССР), MRG-1* (Канада) ДИМ-1 (СССР), W-1 (США) СТ-1А (СССР) NIM-N* (ЮАР)	Почвы	Магнезит	СП-1 (СССР) СП-2 (СССР) СП-3 (СССР)
	Луварит			Стекольный песок	
	Базальт			Искусственное стекло	
УЛЬТРА-ОСНОВНЫЕ	Дунит	DTS-1* (США), NIM-D* (ЮАР) ПИМ-1 (СССР), PSS-1 (США) NIM-P* (ЮАР)	Алюмосиликатные минералы	Боксит	АВ-1* (США) Ог-1* (США) Fk-N (Франция) P-207* (США), 4M* (Швейцария) Mica-Fe (Франция), 4B* (Швейцария) DT-N (Франция) OL-O (Франция) Px-1* (США) UB-N (Франция) Mica-Mg (Франция)
	Перидотит			Чернозем	
	Пироксенит			Дерново-подзолистая	
Сульфидные руды и минералы				Светло-каштановая	
				Альбит	
				Адуар	
				Полевой шпат	
				Мусковит	
				Биотит	
				Дистен	
				Глаукофанит	
				Пироксен	
				Серпентин	
				Флогопит	
				Руда	
				Галенит	
				Сфалерит	
				Пирит	

Примечание: отмеченные (*) стандартные образцы отсутствуют в лаборатории спектрального анализа ИГи АН АрмССР.

В номенклатуре СО можно наглядно отразить специфику геологии республики. Параллельно с изготовлением СО целесообразно составить коллекцию пород и минералов в виде штучных образцов, шлифов и аншлифов с твердо установленным химическим и минералогическим составом, с балансовыми подсчетами распределения элементов-примесей по пороодообразующим минералам.

Такая коллекция внесет определенную ясность в петрологическую и минералогическую терминологию и будет служить надежным аргументом при научных дискуссиях.

Изготовление СО можно будет провести в три этапа:

Программа минимум. Готовятся стандартные образцы наиболее распространенных в республике или вмещающих оруденение интрузивных и эффузивных пород: дунит, перидотит, пироксенит, габбро, диорит, монзонит, гранодиорит, гранит, кварцевый альбитофир, сиенит, нефелиновый сиенит, базальт, андезито-базальт, андезит, дацит, липарит и основных рудных минералов—сфалерит, галенит, пирит, халькопирит, молибденит.

Программа оптимум. СО тех пород и минералов, вещественный состав которых будет изучаться в ближайшие 10—15 лет. Их перечень целесообразно определить путем анкетного опроса ведущих специалистов республики—геохимиков, рудников, петрографов, минералогов, обогатителей.

Программа максимум. Стандартизируются по возможности все типичные представители пород и минералов Армянской ССР, независимо от их площадной распространенности.

При отборе материала для изготовления СО можно идти двумя путями: а) образец отбирается в одном месте (одним куском) и имеет конкретную «привязку». б) образец составляется из «микропроб», отобранных по определенной «сетке», пропорционально площадной распространенности и имитирует местный кларк.

Обобщая изложенное, можно прийти к заключению, что реализация комплексной программы по изготовлению СО местных пород, руд и минералов позволит эффективно решить многие актуальные проблемы аналитических, геохимических и технологических исследований, как в геологических организациях республики, так и за ее пределами (Грузия, Азербайджан и т. д.), и тем самым повысить точность, надежность и результативность геологических работ.

Осуществление этой программы явится также одной из эффективных форм усиления влияния Академии наук на научно-технический прогресс в народном хозяйстве республики.

ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՉԱՓՈՒՄՆԵՐԻ ՃՇՏՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՄԻԱՍՆԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ
ԱՊԱՀՈՎՄԱՆ ԽՆԴԻՐԸ ԺԱՄԱՆԱԿԱԿԻՑ ԵՐԿՐԱԲԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գիտա-տեխնիկական առաջընթացն ու ժամանակակից մոմենտի յուրահատկությունը միներալոգա-գեոքիմիական ուսումնասիրությունների առջև սուր կերպով դնում են անալիտիկ շափումների ճշտության և միասնականության ապահովման հարցը:

Այդ կապակցությամբ վերջին տարիներս միջլաբորատորային վիճակագրական ուսումնասիրությունների տվյալների համաձայն կազմված է անալիզի ճշտության ժամանակակից պատկերացման հիմնական շափաբանական կատեգորիաների սխեման:

Վերոհիշյալ խնդրի լուծման համար, որպես զլխավորներ, առանձնացված են հետևյալ երեք ասպեկտները՝ 1) անալիզի մեթոդների և անալիտիկ տերմինաբանության ստանդարտացումը և միասնականացումը, 2) ապարների, հանքանյութերի և միներալների էտալոնային ստանդարտային նմուշների (ՄՆ) միասնական համաձայնեցված համակարգի ստեղծումը և 3) միանման անալիտիկ լաբորատորիաների միջգերատեսչային գիտա-մեթոդական կոորդինացումը և ինտեգրացումը:

Հիմնավորված է հանրապետության միներալային հումքի համար ՄՆ պատրաստելու խնդրի այժմեականությունը և դրա տնտեսական հեռանկարայնությունը, անալիտիկ, գեոքիմիական և տեխնոլոգիական տեսանկյուններից:

Ցույց է տրված լաբորատորիաների աշխատանքի որակի «ներքին» և «արտաքին» պարտադիր ստուգման այժմ ընդունված սիստեմի շափաբանական ոչ-լիարժեքությունը և հանձնարարվող «չրջանային» կենտրոնացված ստուգման էֆեկտիվությունը՝ ՄՆ ատեստացիոն անալիզների կատարման գործում լաբորատորիաների պարտադիր մասնակցությամբ:

Հանրագումարի են բերված միներալային հումքի գոյություն ունեցող համապետական և միջազգային բազմակոմպոնենտ գեոքիմիական ՄՆ:

Հանձնարարվում է հանրապետությունում միներալոգա-գեոքիմիական ուսումնասիրությունները անալիտիկա-գեոքիմիական ստանդարտային նմուշներով ապահովելու էտապային սխեման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аносов В. В., Беренштейн Л. Е., Осико Е. П., Остроумов Г. В., Сочеванов В. Г. Стандартные образцы состава минерального сырья—средство повышения качества результатов аналитических исследований. «Зав. лаб.», № 1, 1972.
2. Беренштейн Л. Е., Налимов В. В., Фалькова О. Б. Планирование эксперимента и представление его результатов при оценке точности и правильности спектральных методов анализа геологических проб. «Зав. лаб.», № 10, 1961.
3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания № 6, НСАМ, М., 1973.

4. Мкртчян Г. М., Мартиросян М. Я. К вопросу о точном воспроизведении условий и повышении правильности полного спектрального анализа геологических материалов. В сб. «Тезисы докладов Первой научно-техн. конференции по эталонированию, унификации и стандартизации методов спектрального анализа». Тбилиси, 1966.
5. Мкртчян Г. М., Мартиросян М. Я. Некоторые пути и способы повышения точности и правильности полуколичественного спектрального анализа. В сб. «Спектральный анализ в геологии», М., 1971.
6. Мкртчян Г. М., Мартиросян М. Я. Некоторые аспекты изготовления стандартных образцов химического состава минерального сырья и их использования в спектро-аналитических исследованиях. В сб. «Тезисы докладов II-го симпозиума по стандартным образцам». Свердловск, 1974.
7. Мкртчян Г. М., Мартиросян М. Я. Аналитической службе—высокую эффективность. «Промышленность Армении», № 1, 1978.
8. Налимов В. В. Применение дисперсионного анализа для оценки результатов определений. ЖАХ, т. 12, вып. 2, 1957.
9. Об утверждении «Положения о Научном совете по аналитическим методам...» Приказы по Мингео СССР, № 229 от 18.05.64 г. и № 496 от 29.10.76 г.
10. Основы стандартизации и контроля качества. Под редакцией В. В. Ткаченко. Изд. Стандартов, М., 1973.
11. Райский С. М., Налимов В. В. К метрологии стандартных образцов для спектрального анализа. ЖПС, т. 26, вып. 5, 1977.
12. Фалькова О. Б., Лифшиц Д. М., Славный В. А., Большакова Н. А. Точность полуколичественного спектрального анализа и группировка его результатов. «Зав. лаб.», № 11, 1972.
13. Хитров В. Г., Кортман Р. В. Основные итоги межлабораторных исследований стандартных магматических пород. В сб. «Вопросы петрохимии», Л., 1969.
14. Хитров В. Г., Кортман Р. В. Результаты межлабораторной оценки качества определений порообразующих элементов. ВИАМС, серия 1 лаб. и техн. исслед., М., 1971.
15. Хитров В. Г., Кортман Р. В. Результаты межлабораторной оценки качества определений микроэлементов в горных породах. ВИАМС, серия X, М., 1974.
16. Шейнина Г. А. Статистическое исследование пооперационных вкладов в случайную ошибку полуколичественного спектрального анализа. «Зав. лаб.», № 1, 1969.
17. Fleischer M. Summary of new data on rock samples G—1 and W—1 1962—1965. Geochim. et Cosm. Acta, 29, 1965.
18. Grassman H. Die Standard gesteinsproben des ZGI. Z. angew. Geol., 10, 1964.
19. Roubault M., de la Roche H. et. Govindaraju K. Rapport sur quatre roches étalons géochimiques: granites GR, GA, GH et basalte BR. Sci. de la Terre, 11, 1966.
20. Webber G. R. Second report of analytical data for CAAS Syenite and sulphide standards. Geochim. et Cosm. Acta, 29, 1965.