

УДК 543.422.8

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЙ КАЛИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДАМИ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

В. Я. Борходоев, Н. М. Александрова

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН, г. Магадан
E-mail: borkhodoev_v@neisri.ru*

Выполнена оценка точности методов пламенной фотометрии и рентгенофлуоресцентного анализа, используемых в СВКНИИ ДВО РАН при определении калия в горных породах различного типа путем сравнения их результатов. При этом использованы рекомендации ОСТ 41-08-212-04 для внутреннего статистического контроля правильности и точности анализа по результатам измерений, получаемым принципиально различными методами. На представительном массиве данных сделан вывод об отсутствии систематических погрешностей для обоих методов и о хорошем совпадении их результатов в широком диапазоне содержаний калия в горных породах.

Ключевые слова: горные породы, определение калия, рентгенофлуоресцентный анализ, пламенная фотометрия, сравнение результатов.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа является актуальной задачей для любой методики. Для ее решения применяют статистический контроль правильности и точности результатов анализа с помощью стандартных образцов состава (СОС), а также контроль по результатам анализов, получаемых принципиально разными методами. Причем второй подход применяется в том случае, если одни и те же компоненты измеряются в одних и тех же объектах и в тех же диапазонах содержаний. Преимущество этого способа заключается в возможности использовать для контроля погрешности анализа не только СОС и аттестованных смесей, но и естественных проб (ОСТ 41-08-265-04). В настоящей работе такая оценка выполнена для методов пламенной фотометрии (ПФ) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), применяемых в СВКНИИ ДВО РАН при определении калия в горных породах различного типа.

ПФ используется в лаборатории петрологии и изотопной геохронологии при калий-аргоновом датировании горных пород для определения содержания калия. Часть проб, проанализированных методом ПФ, также была исследована в лаборатории рентгеноспектрального анализа на содержание основных породообразующих элементов методом РФА, в том числе и на калий. Таким образом, накоплен представительный материал по определениям калия в различных горных породах двумя методами. Настоящая работа посвящена методическим аспектам обоих методов, оценке их точности на основе сопоставления результатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ МЕТОДОМ ПФ

В основу методики определения содержания калия в горных породах и минералах в лаборатории петрологии и изотопной геохронологии положена методика НСАМ (Столярова и др., 1984).

Навески проб, массу которых варьировали в зависимости от содержания калия, разлагали нагреванием в смеси фтористоводородной и серной кислот. Полученный при этом осадок заливали дистиллированной водой и кипятили примерно 10 мин до полного его выщелачивания, затем содержимое чашек количественно переводили в мерные колбы, объем которых выбирали в зависимости от содержания калия, и выдерживали сутки, время от времени взбалтывая во избежание захвата осадком определяемого элемента. Затем в мерные колбы добавляли раствор натрия хлористого из расчета примерно 200 мкг/мл натрия для подавления диссоциации в пламени резонансных дуплетов атомов калия и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали и фильтровали в чистую и сухую емкость.

При наличии в материале пробы трудноскрываемых в кислотах минералов применяли предварительное сплавление навески пробы с фтористым аммонием в платиновых посуде и последующее кислотное разложение сплава в смеси фтористоводородной и серной кислот. Во всех случаях проводили холостой опыт, т. е. в пустую платиновую чашку заливали все реактивы в тех же количествах, что и при анализе проб, и дальнейшее разложение выполняли параллельно с партией проб.

Полученные растворы фотометрировали в режиме эмиссии пламени на спектрофотометре ААС-1 производства «Carl Zeiss Jena» (ГДР) сравнением

со шкалой рабочих стандартных растворов калия, также содержащих примерно 200 мкг/мл натрия.

Испытуемые растворы распыляли в пламени воздух/пропан-бутан. Фотометрировали излучение с длиной волны 766,5 нм.

Содержание x определяли по методу «ограничивающих растворов»: измеряли интенсивность эмиссии калия I_x в пробе, затем – интенсивность эмиссии калия I_1 и I_2 стандартных растворов шкалы с содержаниями элемента x_1 и x_2 (мкг/мл), соответственно меньшим и большим, чем определяемое содержание x (мкг/мл).

Содержание x (мкг/мл) в испытуемом растворе определяли по формуле

$$x = x_1 + \frac{x_2 - x_1}{I_2 - I_1} (I_x - I_1).$$

Содержание калия в образце c (мас. %) рассчитывали по формуле:

$$c = \frac{x \cdot V \cdot k}{M \cdot 10^6} \cdot 100 \text{ мас. \%},$$

где V – объем основного испытуемого раствора, мл; k – степень разбавления основного раствора; M – навеска образца, г.

Головной стандартный раствор с содержанием калия 500 мкг/мл готовили из высушенного при температуре 110°C калия хлористого квалификации «хч». Шкалу рабочих стандартных растворов с содержанием калия от 1 до 5 мкг/мл получали путем разведения головного стандартного раствора.

Для анализа проб на содержание калия брали не менее двух навесок. Окончательный результат представляет собой среднее значение результатов анализа всех навесок пробы.

Погрешность определений находили как среднеквадратичное отклонение (СКО) по формуле

$$\tilde{\sigma}_{\text{ПФ}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2},$$

где n – число навесок ($n = 2, 3, 4$); c_i – содержание калия в i -й навеске, мас. %, \bar{c} – среднее содержание калия, мас. %.

Относительное СКО вычисляли по формуле

$$\tilde{\sigma}_{\text{ПФ},r} = \frac{\tilde{\sigma}_{\text{ПФ}} \cdot 100}{\bar{c}}.$$

По данной методике определяли содержание калия в пробах в диапазоне от 0,01 до 10 мас. %.

Правильность определения калия методом ПФ контролировали путем одновременного нахождения содержания калия в анализируемых и контрольных образцах. В качестве контрольных использовали стандартные образцы состава: ДВМ, ДВБ, ДВА, ДВД, ДВР, ДВГ, ДВТ, Азия-1/65, Биотит-70А, МСА-11. Результаты определения калия в них приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Допустимые отклонения определений Δc рассчитаны по формуле

$$\Delta c = 0,0196 \cdot c_{\text{ат}} \cdot \sigma_{\text{Д},r} / \sqrt{n}, \quad (1)$$

Таблица 1. Сравнение результатов определения калия методом ПФ с аттестованными содержаниями в СОС горных пород

Table 1. Potassium flame photometry determinations vs. its certified content of rocks

СОС	Содержание калия, мас. %		$\Delta c_{\text{Д}}$, %
	аттестованное	найденное	
ДВМ	0,090±0,004	0,090±0,007	0,01
ДВБ	1,74±0,04	1,78±0,01	0,08
ДВА	0,70±0,02	0,68±0,01	0,05
ДВД	1,97±0,04	2,03±0,01	0,09
ДВР	3,00±0,06	3,14±0,01	0,2
ДВГ	2,75±0,06	2,82±0,01	0,12
ДВТ	3,88±0,06	3,92±0,01	0,17
Азия-1/65	4,01	4,08±0,04	0,18
Биотит-70А	7,67	7,67±0,01	0,23
МСА-11	7,68	7,72±0,03	0,23

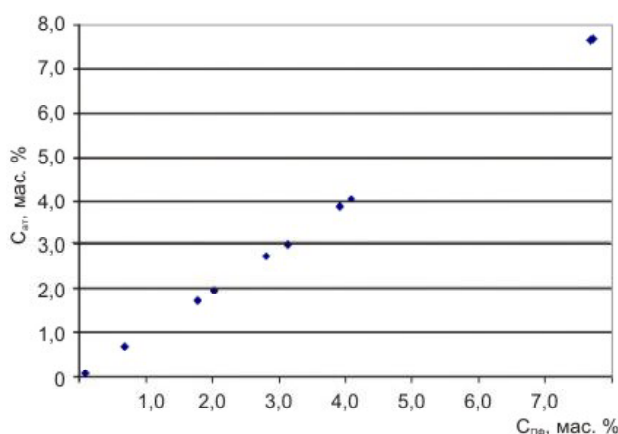


Рис. 1. Корреляция результатов определения калия методом ПФ с аттестованными содержаниями в СОС горных пород

Fig. 1. Correlation of flame photometry potassium determinations and its certified content of rocks

где $c_{\text{ат}}$ – аттестованное содержание элемента; $\sigma_{\text{Д},r}$ – допустимое СКО (ОСТ 41-08-265-04); n – число параллельных определений.

Средний результат определения калия не отличается от значения аттестованной характеристики более чем на $\Delta c_{\text{Д}}$ для всех СОС.

Воспроизводимость определений калия оценена по ОСТ 41-08-265-04 и представлена в табл. 2. Количественный анализ соответствует 3-й категории точности, если СКО результатов не превышает допустимых СКО и $1 \leq Z < 2$; 2-й категории точности – при $2 \leq Z < 3$ и 1-й категории точности – при $Z \geq 3$. Определение калия может быть отнесено к указанным категориям анализа в различных диапазонах содержаний, приведенных в табл. 2. В ней даны экспериментальные $\sigma_{\text{ПФ},r}$ и допустимые СКО $\sigma_{\text{Д},r}$, а также величины запаса точности Z , найденные по формуле

$$Z = \sigma_{\text{Д},r} / \sigma_{\text{ПФ},r}. \quad (2)$$

По значению Z определена категория точности анализа. Из-за недостатка СОС не охарактеризованы диапазоны содержаний 0,20–0,49 и 1,0–1,99 мас. %.

Таблица 2. Оценка воспроизводимости определения калия методом ПФ

Table 2. Assessed replicability of potassium flame photometry determination

Диапазон содержаний оксида, мас. %	$\tilde{\sigma}_{\text{ПФ},r}, \%$	$\sigma_{\text{д},r}, \%$	Z	Категория точности анализа
0,10–0,19	4,78	20	4,2	1
0,50–0,99	1,7	12	7,1	1
2,0–4,9	1,6	8	5,0	1
5,0–9,9	0,6	5,4	8,9	1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА КАЛИЯ МЕТОДОМ РФА

Определение оксида калия в горных породах методом РФА проводили совместно с другими породообразующими элементами по методике рентгенофлуоресцентного силикатного анализа (Борходоев, 1999).

Образцы горных пород гомогенизировали сплавлением порошковых проб крупностью 200 меш с тетраборатом лития в массовом соотношении 1:1. Масса навески пробы 300 мг. Смесь пробы и флюса сплавляли в муфельной печи при температуре 1000°C в графитовом тигле. Время сплавления 30 мин. Корольки сплавов дробили и истирали в вибромельнице «Pulverizette 0» с агатовой ступкой и шаром в течение 15 мин до размера частиц порошка 200 меш. Образцы в виде двухслойного диска диаметром 40 мм с основой и 5-миллиметровой каймой из борной кислоты прессовали на прессе «Herzog» НТР 80 при усилии 200 кН.

Интенсивность аналитической К α -линии калия измеряли на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-25 («Научприбор», Россия). Источником первичного излучения была рентгеновская трубка ЗРХВ2 с Rh-анодом и толщиной Ве-окна 200 мкм. На нее подается напряжение 50 кВ, ток трубки 40 мА. Кристалл-анализатор – LiF200, детектор – проточно-пропорциональный. Время измерения образцов 100 с. На входной щели канала калия установлен фильтр из Ве-фольги толщиной 0,10 мм, снижающий интенсивность аналитической линии на 27%.

Измерения на приборе проводили в циклической последовательности: фоновый образец, два образца сравнения (ОС), пять анализируемых образцов. Фоновый образец и ОС одновременно выполняют функции репера для коррекции аппаратного дрейфа. В качестве ОС применяли СОС горных пород: гранодиорит МК-1, кварцевый диорит СКД-1 и дунит СДУ-1.

Расчет содержаний элементов выполнен по программе MFPSRM, алгоритм которой основан на способе фундаментальных параметров (Борходоев, 1999).

Воспроизводимость определения содержаний оксида калия оценена в широком диапазоне. В табл. 3 даны экспериментальные $\sigma_{\text{РФА},r}$ и допустимые $\sigma_{\text{д},r}$ СКО, а также величины запаса точности Z, найденные по формуле (2), и категория точности анализа.

Таблица 3. Оценка воспроизводимости определения оксида калия методом РФА

Table 3. Assessed replicability of potassium oxide X-ray determination

Диапазон содержаний оксида, мас. %	$\sigma_{\text{РФА},r}, \%$	$\sigma_{\text{д},r}, \%$	Z	Категория точности анализа
0,05–0,099	23	23	1,0	3
0,10–0,19	11,2	20	1,8	3
0,20–0,49	5,3	16	3,0	1
0,50–0,99	2,2	12	5,5	1
1,0–1,9	1,2	10	8,3	1
2,0–4,9	0,7	8	11,4	1

Предел обнаружения оксида калия рассчитан по формуле

$$c_{\min} = 3\sqrt{2} \cdot s_b \cdot \Delta c / \Delta I,$$

где s_b – СКО фонового сигнала, найденное с помощью образца из тетрабората лития. Значение $\Delta c / \Delta I$ определено из графиков функции $I = f(c)$ в области низких содержаний оксида.

Предел обнаружения оксида калия оценен на уровне 0,02 мас. %. Нижний предел количественных определений компонента равен 0,04 мас. %.

Правильность определений содержаний оксида калия оценивали с помощью СОС горных пород различных типов. Магматические горные породы представлены по типам следующих СОС – кислые: ГН, ГА, ГМ – граниты, СГ-1А – альбитизированный гранит, СГ-2 – аляскитовый гранит, МК-2 – гранодиорит, МК-3 – гранит биотитовый, МК-4 – гранит биотит-роговообманковый, СКД-1 – кварцевый диорит, ДВР – риодацит альбитизированный, ДВТ – трахириолит биотитовый; щелочные: МЩ-1 – миаскит, МЩ-2 – мариуполит, МЩ-3 – уртит, МЩ-4 – луяврит, ССВ-1 – святоносит; основные: СГД-1А, СГД-2 – габбро, МО-1 – диабаз, МО-3, МО-4, МО-5 – габбро, МО-6 – анортозит; ультраосновные: МУ-1 – перидотит, МУ-2 – дунит серпентинизированный, МУ-3 – горнблендит, МУ-4 – кимберлит, СДУ-1 – дунит. Эффузивные породы представляют СТ-1А, СТ-2 – траппы, ВР, ВМ – базальты, МО-2 – афировый базальт, ДВМ – меймечит, ДВБ – андезит-базальт, ДВА – гиалоандезит, ДВД – дацит. Метаморфические породы представлены только СКВ-1 – кварцитом. СА-1 – алевролит, ТВ – глинистый сланец, БИЛ-1 – байкальский ил относятся к осадочным горным породам. Кроме того, были приготовлены аттестованные смеси при массовом соотношении 1:1 СОС СГ-1А, СГД-1А, СТ-1А, СА-1 и МУ-1.

Сопоставление результатов определения К₂О методом РФА и его аттестованными содержаниями в СОС горных пород показано на рис. 2. Очевидна хорошая сходимость значений содержаний оксида калия.

Допустимые отклонения определений Δc рассчитаны по формуле (1).

Средний результат анализа СОС может отличаться от значения аттестованной характеристики не более чем на Δc (Стандартные..., 1990). Это требова-

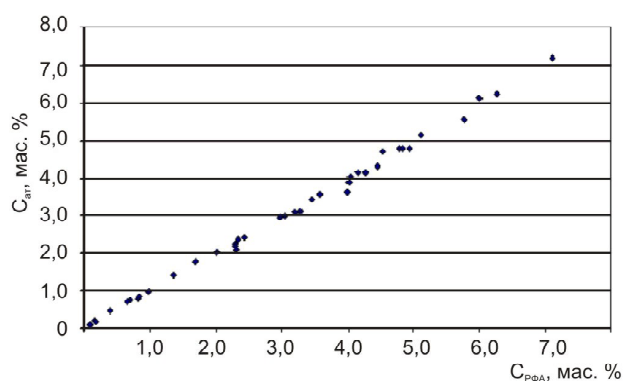


Рис. 2. Корреляция результатов определения K_2O методом РФА с аттестованными содержаниями в СОС горных пород

Fig. 2. Correlation of K_2O X-ray determinations and its certified content of rocks

ние выполняется для всех определений. Выполнена статистическая обработка этих данных. Для выборки из 37 образцов и диапазона содержаний K_2O 0,10–7,18 мас. % СКО $\sigma_d = 0,09\%$, расчетный коэффициент Стьюдента $t_{расч.} = 1,77$. Коэффициент Стьюдента рассчитан по формуле из ОСТ 41-08-265–04:

$$t_{расч.} = \frac{\bar{d}_{РФА} \sqrt{m}}{\sigma_d}, \quad \text{где} \quad \bar{d}_{РФА} = \frac{\sum_{i=1}^n (c_{атт,i} - c_{m,i})}{m};$$

$c_{атт,i}$, $c_{m,i}$ – соответственно аттестованное и найденное содержание элемента в СОС; m – число образцов; σ_d – СКО случайной величины $d_i = c_{атт,i} - c_{m,i}$.

Выборка значений $(c_{атт,i} - c_{m,i})$ для K_2O подчиняется нормальному закону распределения. Эта гипотеза проверена с помощью вероятностного бланка.

Значение коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности 95% и степени свободы 36 равно 2,03. Таким образом, систематическая погрешность определения оксида калия в СОС горных пород незначима.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛИЯ МЕТОДАМИ ПФ И РФА

Данные для сопоставления – это результаты определений содержаний калия методом ПФ и оксида калия методом РФА в 340 пробах различных горных пород из коллекций: А. М. Гагиевой (1999 г.) – 123 пробы, Н. Е. Саввы (2000 г.) – 19 проб, И. Н. Котляра (2000, 2001 г.) – 163 пробы; И. Л. Жулановой (2004, 2008 г.) – 28 проб, В. В. Акинина (2008 г.) – 8 проб (в скобках даны годы анализа коллекций).

Содержания калия, определенные методом ПФ, пересчитаны в оксидную форму и находятся в диапазоне 0,13–8,62 мас. %.

При сравнении результатов РФА и ПФ определений оксида калия использованы рекомендации ОСТ 41-08-212–04 для внутреннего статистического контроля правильности и точности анализа по результатам измерений, получаемым принципиально различными методами.

Оценку метрологических характеристик выполняли по диапазонам содержаний, в которых погрешности результатов однородны. Априори это условие выполняется для узких диапазонов, перечисленных в ОСТе. По требованию стандарта общее число проб n , проанализированных двумя методами на каждый диапазон содержаний, должно быть не менее 15. Поэтому два результата, попавшие в диапазон 0,10–0,19 мас. % K_2O , исключены из рассмотрения.

Согласно требованию ОСТа из выборки исключены результаты анализа проб, в которых содержание компонента по данным анализа двумя различными методами различается более чем на $2,77 \cdot \sigma_{д.р.}$ (Δ), где $\sigma_{д.р.}(\Delta)$ – допустимое СКО относительной погрешности, регламентирующее точность результатов анализа, выполняемого по контролируемой методике. Нами выбраны значения СКО для узких диапазонов, соответствующие 3-й категории точности.

В табл. 4 содержатся узкие диапазоны содержаний K_2O , общее число и число исключенных результатов, значения параметров $2,77 \cdot \sigma_{д.р.}(\Delta)$ для этих диапазонов.

Таблица 4. Параметры выборки и число исключенных проб

Table 4. Sampling parameters and the number of excluded samples

Диапазон содержаний K_2O , мас. %	Параметры		
	N	$2,77 \cdot \sigma_{д.р.}(\Delta)$, %	Число проб, исключенных из выборки
0,10–0,19	2	–	2
0,5–0,99	18	$\pm 0,25$	2
1,0–1,9	47	$\pm 0,42$	5
2,0–4,9	229	$\pm 0,66$	5
5,0–9,9	44	$\pm 1,12$	0
Вся выборка	340	–	14

Корреляция результатов определения методами ПФ и РФА после отбраковки дана на рис. 3 для соответствующих диапазонов содержаний K_2O .

За случайную величину принята разность значений содержаний компонента, полученных двумя методами:

$$d_i = C_i^{ПФ} - C_i^{РФА},$$

где $C_i^{ПФ}$, $C_i^{РФА}$ – результаты определений компонента в i -й пробе соответственно методом ПФ и РФА.

Распределения этой случайной величины по диапазонам приведены на рис. 4. Они подтверждают гипотезу о нормальном распределении рассматриваемых случайных величин. Эта гипотеза также проверена с помощью вероятностного бланка.

Систематические расхождения \bar{d} для каждого диапазона содержаний компонента рассчитали по формуле:

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i,$$

где n – число проб.

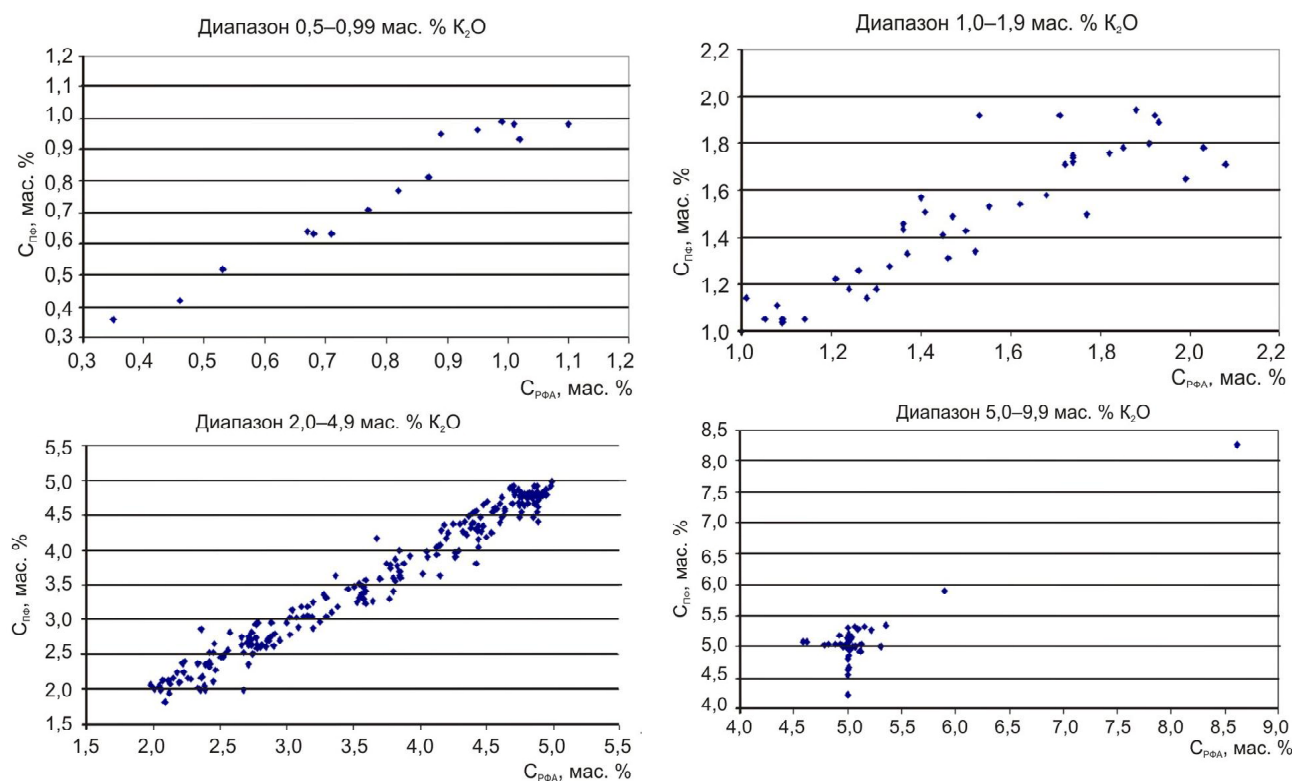


Рис. 3. Сравнение результатов определения K_2O методами ПФ и РФА для разных диапазонов содержаний после отбраковки (диапазоны указаны на графике)

Fig. 3. Correlation of flame photometry and X-ray determinations of K_2O for post-discarding ranges of corresponding values (the ranges are on the graph)

Дисперсию разностей результатов определений вычислили по формуле

$$\tilde{\sigma}_d^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2.$$

Статистическую значимость систематического расхождения оценили по t -критерию:

$$t_{\text{расч}} = \frac{\bar{d} \sqrt{n}}{\tilde{\sigma}_d},$$

где $\tilde{\sigma}_d$ – СКО единичных отклонений d_i .

Полученное значение $t_{\text{расч}}$ сравнили с табличным значением $t_{\text{табл}}$ для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и числа степеней свободы $f = n - 1$. Если расчетная величина меньше табличной, то систематическая погрешность незначима. В противном случае она значима и равна \bar{d} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В табл. 5 приведены метрологические характеристики сопоставления результатов определения содержания K_2O методами ПФ и РФА.

Расчетное значение $t_{\text{расч}}$ в трех из четырех диапазонов и для всей выборки больше соответствующего табличного значения ($P = 0,95$, $f = n - 1$). Однако из этого еще нельзя сделать вывод о значимости систематической погрешности. По ОСТу (2004) критерий Стьюдента позволяет установить статистическую значимость систематической погрешности при со-

ответствующих $\tilde{\sigma}_d$ ($\tilde{\sigma}_{d,r}$) и данным объеме выборки (n). Чем меньше значение $\tilde{\sigma}_d$ ($\tilde{\sigma}_{d,r}$) и больше объем выборки, тем меньшую систематическую погрешность можно выявить. При этом может оказаться, что статистически значимая систематическая погрешность практически незначительна, поэтому устанавливают величину систематической составляющей погрешности по отношению к допустимой погрешности, не вносящую существенного вклада в точность измерения.

Систематической погрешностью можно пренебречь, если для каждого диапазона содержаний ОСТ 41-08-212-04, входящего в контролируемый диапазон, выполняется условие в соответствии с критерием «ничтожных погрешностей».

При условии $\tilde{\sigma}_{d,r}(\Delta) > 5\%$, которое выполняется для всех диапазонов содержаний оксида калия, рассматриваемых в данной работе, систематической погрешностью можно пренебречь, когда

$$|\bar{d}_r| \leq 0,33 \cdot \tilde{\sigma}_{d,r}(\Delta).$$

Это условие не выполняется только для диапазона 0,5–0,99 мас. %. Учитывая малое число значений, вопрос о систематической погрешности в этом диапазоне необходимо исследовать дополнительно.

На основании этих данных в целом можно сделать вывод об отсутствии систематических погрешностей в обоих случаях и, следовательно, о хорошем совпадении результатов рентгенофлуоресцентных и ПФ определений во всем диапазоне содержания калия в горных породах.

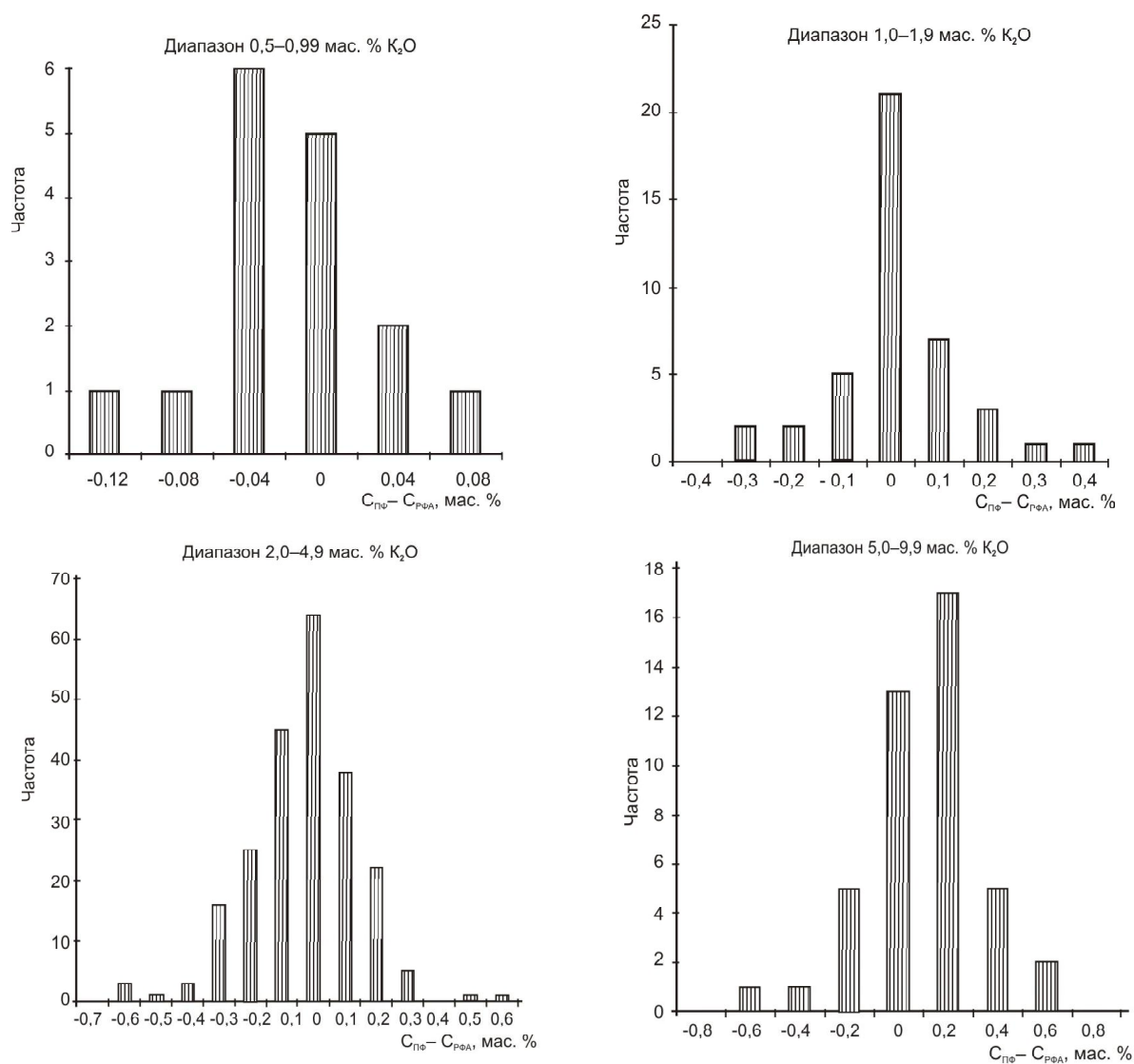


Рис. 4. Распределение $d_i = C_i^{\text{ПФ}} - C_i^{\text{РФА}}$ в различных диапазонах содержаний K_2O

Fig. 4. Distributions of $d_i = C_i^{\text{ПФ}} - C_i^{\text{РФА}}$ values for different K_2O content ranges

Таблица 5. Характеристики сопоставления результатов определения содержаний K_2O методами ПФ и РФА

Table 5. The comparison characters of K_2O results obtained by virtue of flame photometry and X-ray methods

Параметры	Диапазоны содержаний K_2O , мас. %				
	0,5–0,99	1,0–1,9	2,0–4,9	5,0–9,9	Вся выборка
N	16	42	224	44	326
\bar{d} , мас. %	-0,034	-0,035	-0,082	-0,001	-0,064
$\tilde{\sigma}_d$, мас. %	0,045	0,136	0,174	0,237	0,327
$t_{\text{расч}}$	3,06	1,66	7,07	0,02	3,514
$t (P = 0,95, f = n - 1)$	2,13	2,02	1,98	2,02	1,980
$ \bar{d}_r $, %	4,560	2,330	2,370	0,013	–
$0,33 \cdot \tilde{\sigma}_{d,r}(\Delta)$, %	3,960	3,300	2,640	1,780	–

Примечание. $|\bar{d}_r|$ – систематическая составляющая относительной погрешности; $\tilde{\sigma}_{d,r}(\Delta)$ – допустимое СКО относительной погрешности.

ЛИТЕРАТУРА

Борходоев В. Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 1999. – 279 с.

ОСТ 41-08-265-04. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. – М. : ВИМС, 2004. – 80 с.

Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ : метод. рекомендации / сост. Н. В. Арнаутов. – Новосибирск : ИГиГ СО АН СССР, 1990. – 220 с.

Столярова И. А., Хитров В. Г., Воронкова М. А. Определение бериллия, щелочных и щелочно-земельных металлов в минеральном сырье : метод. рук-во / под ред. Г. В. Остроумова. – М. : Недра, 1984. – 174 с.

Поступила в редакцию 19.11.2009 г.

THE FLAME PHOTOMETRY VS. X-RAY FLUORESCENCE METHODS OF POTASSIUM CONTENT OF ROCK DETERMINATIONS

V. Ya. Borkhodoev, N. M. Aleksandrova

Methods of flame photometry and X-ray analysis, which are the operating procedures used by analysts of SVKNII DVO RAN to determine potassium content of different rocks, are compared by their results in order to assess their precision levels. The applied recommendations are under 41-08-212-04 standards of home statistical control of the accuracy and precision of data resulting from basically different research methods. A representative data array is used as a basis by the authors to conclude about a lack of any systematic error in both methods and a good agreement of their results for a wide range of potassium content values of rocks.

Key words: rocks, potassium determination, X-ray fluorescence analysis, flame photometry, comparison of results.