

МЕТОДИЧЕСКАЯ СТАТЬЯ

РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНИХ ИНТЕРКАЛИБРАЦИЙ В СИСТЕМЕ МАГАТЭ

RESULTS OF LONG-TERM INTERCOMPARISON EXERCISES IN IAEA SYSTEM

А.В. Сыроешкин, И.С. Матвеева*, Г.Н. Чиквиладзе

A.V. Syroeshkin, I.S. Matveeva*, G.N. Chikviladze

Государственный океанографический институт им. Н.Н. Зубова (ГОИН) Росгидромет, Москва

N.N. Zubov State Oceanographic Institute (SOI), Roshydromet, Moscow, Russia

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: интеркалибрация, тяжелые металлы, атомно-абсорбционный анализ, референс-образец

KEYWORDS: intercomparison exercises, trace metals, atomic absorption analysis, reference material

РЕЗЮМЕ: Представлены основные аналитические аспекты проведения интеркалибраций по определению тяжелых металлов в объектах морской среды в системе МАГАТЭ. Рассмотрены результаты участия Лаборатории прикладной гидрохимии и аналитической химии Государственного океанографического института в этих интеркалибрациях. Подтверждены инструментальные возможности беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии с зеемановским корректором фона в измерении низких (фоновых) концентраций элементов в объектах природной среды.

ABSTRACT: The basic analytical aspects of the intercomparison exercises of the definition of heavy metals in the objects of the marine environment in IAEA system are presented. Results of the participation of the Laboratory of Applied Hydrochemistry and Analytical Chemistry, SOI, in these exercises are considered. Tool possibilities of flameless atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction in the measurement of low (background) concentrations of elements in the objects of the natural environment are confirmed.

* Адрес для переписки: Матвеева Ирина Сергеевна; Государственный океанографический институт им. Н.Н. Зубова Росгидромет; Лаборатория прикладной гидрохимии и аналитической химии; 119034, Москва, Кропоткинский пер., 6; e-mail: irsema@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных вопросов в проведении химического анализа проб, в частности при проведении мониторинга загрязнения природной среды, является обеспечение качества получаемых результатов. Самый, пожалуй, надежный способ выполнения контроля качества — это периодическое участие в международных интеркалибрациях, проводимых такими известными и уважаемыми организациями, как, например, МАГАТЭ. Каждый участник таких интеркалибраций получает независимую и объективную оценку своих данных, что, безусловно, является хорошим стимулом к усовершенствованию всех стадий выполнения анализа, начиная с отбора пробы, и в конечном итоге способствует повышению в целом достоверности предоставляемой информации.

В системе МАГАТЭ организацией и проведением международных интеркалибраций вот уже более 30 лет занимается Лаборатория по изучению морской природной среды (MESL IAEA MEL), находящаяся в Монако. Объектами исследования являются обычно морские донные отложения, морские гидробионты и макрофиты, определяемыми ингредиентами — тяжелые металлы или органические соединения. Как правило, число лабораторий-участников таких интеркалибраций значительно превышает 100, а число стран-участников мо-

жет достигать 50. По данным 2006 г., в число участников интеркалибрации по определению тяжелых металлов вошло 8 научно-исследовательских учреждений из России, в том числе 3 из Москвы, 3 из Санкт-Петербурга, 1 из Ростова-на Дону и 1 из Сочи. Периодичность проведения интеркалибраций — в среднем 1 раз в полтора года.

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОД

Подготовка пробы организаторами для последующей рассылки участникам проводится в несколько этапов, включающих в себя отбор пробы, высушивание в условиях глубокой заморозки, просеивание через сито с размером ячеек < 250 мкм и гомогенизацию. Расфасованные по 20 г в стеклянные флаконы пробы после прохождения тестов на гомогенность и стабильность (Miller and Miller, 1993; ISO, 2000) рассылаются в лаборатории. Тест на гомогенность (F-test) предусматривает параллельные определения 5 наиболее типичных для исследуемого объекта элементов (для донных отложений обычно Mn, Co, Cu, Zn, Hg, а для биоты Cu, Cd, Zn, Fe, Hg) из 10 различных упаковок и 6 параллельных определений из одной упаковки с последующими расчетами коэффициентов вариации. Для проведения теста на стабильность по 5 упаковок пробы размещают на длительное хранение при -20 °С, +20 °С и +60 °С, измеряют содержание выбранных элементов через 3, 6, 9 и 12 месяцев и проводят математическую оценку полученных коэффициентов вариации.

Каждый участник проводит определение концентраций элементов в пробе тем методом, который используется в лаборатории при выполнении рутинного анализа, причем для каждого элемента необходимо провести от 3 до 6 параллельных измерений. Количество определяемых элементов не регламентируется. Среди постоянных участников интеркалибраций есть несколько лабораторий, выполняющих анализ только одного элемента — ртути, в некоторых других лабораториях число определяемых элементов достигает 20. Результаты представляются в виде массовой концентрации на единицу сухого веса, поэтому предварительно следует определить влажность каждой пробы и в случае необходимости либо ввести соответствующую поправку в результаты, либо еще до начала анализа высушить пробы до постоянной массы. Для контроля качества всех аналитических процедур использование сертифицированных референс-образцов с аналогичной матрицей (CRM) является обязательным.

Иногда MESL проводит интеркалибрацию среди небольшого количества участников, например, в рамках какого-то одного проекта (в частности, такие интеркалибрации были организованы для стран, выполняющих мониторинг загрязнения Черного и Каспийского морей). В этих случаях участникам рассылают пробу с заранее известным содержанием измеряемых компонентов. Как правило, это готовый эталонный материал.

Спектр используемых участниками интеркалибраций инструментальных методов довольно широк и включает в себя различные модификации эмиссионной спектрометрии, масс-спектрометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии, нейтронной активации, рентгено-флуоресцентной спектрометрии и газовой хроматографии.

Для оценки качества получаемых участниками интеркалибрации данных используется критерий Z (Z -score) (ISO, 1997), рассчитываемый по формуле:

$$Z = (x_i - x_a) / s_b,$$

где x_i — среднее арифметическое значение найденной в пробе концентрации;

x_a — сертифицированное или установленное значение концентрации;

s_b — фиксированное значение стандартного отклонения, принимаемое за 12,5%.

Полученные результаты считаются достоверными, если $Z \leq 2$;

сомнительными, если $2 < |Z| < 3$;

недостоверными, если $|Z| \geq 3$.

В соответствии с рассчитанными значениями критерия Z всех участников интеркалибрации условно делят на 4 группы:

1-я группа — $|Z| < 3$ для $\geq 90\%$ всех результатов;

2-я группа — $|Z| < 3$ для 75—90% всех результатов;

3-я группа — $|Z| < 3$ для 50—75% всех результатов;

4-я группа — $|Z| < 3$ для $< 50\%$ всех результатов.

Следует отметить, что картина распределения участников по группам на протяжении последних лет характеризуется обычно следующими параметрами: 60—70% входят в 1-ю и 2-ю группы, 20—25% — в 3-ю и около 10% в 4-ю. При этом диапазон изменений величины Z может изменяться от нескольких сотых (для наилучших результатов) до нескольких тысяч и даже десятков тысяч, что свидетельствует о наличии грубейших погрешностей в проведении анализа.

Для того чтобы впоследствии придать испытуемой пробе статус сертифицированного референс-образца, в MESL проводят математическую обработку всех полученных данных в соответствии с приведенными ниже критериями.

1. Для указанных диапазонов концентраций величина относительного стандартного отклонения среднего арифметического значения не должна превышать следующих значений:

100—500 мг/кг $\pm 20\%$;

10—100 мг/кг $\pm 30\%$;

0,1—10 мг/кг $\pm 60\%$;

< 0,1 мг/кг $\pm 80\%$.

2. Окончательное среднее значение должно рассчитываться по данным, полученным по крайней мере двумя различными методами.

3. Окончательное среднее значение должно рассчитываться на основании по крайней мере следующего числа лабораторных средних значений: (а) 10; (в) 5; (с) 3.

На основании этих критериев различают 3 класса (категории) референс-образцов:

Класс А — выполнены критерии 1, 2 и 3(а) — данные имеют рекомендуемое значение.

Класс В — выполнены критерии 1, 2 и 3(в) — данные имеют рекомендуемое значение.

Класс С — выполнены критерии 1 и 3(с) (данные имеют только информационное значение).

По окончании обработки всех представленных данных каждый участник интеркалибрации получает подробный аналитический отчет, где представлены табличные и графические результаты, оценка их достоверности, характеристика используемых способов пробоподготовки и методов анализа и т.д., а также сертификат нового референс-образца. При этом каждый участник знает номер только своего индивидуального лабораторного кода, все предоставляемые организаторами сведения являются строго конфиденциальными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начиная с 1999 г. Лаборатория прикладной гидрохимии и аналитической химии (ЛПГАХ) ГОИН — постоянный участник интеркалибраций по определению тяжелых металлов в различных объектах морской среды. В ходе первой интеркалибрации (IAEA-405, донные отложения) ЛПГАХ предоставила результаты определения 5 элементов (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) и сразу же вошла во 2-ю группу. Эта позиция сохранилась и в ходе второй интеркалибрации (IAEA-407, биота), при этом количество измеряемых элементов возросло до 8 (Al, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb). Во всех последующих интеркалибрациях, начиная с 2003 г. и до настоящего времени (IAEA-433, донные отложения; IAEA-436, биота; IAEA-356, донные отложения; IAEA-158, донные отложения), ЛПГАХ занимает устойчивую позицию в 1-й группе, проводя определение 12 элементов. Анализ на содержание металлов (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn) проводят атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией проб и эффектом Зеемана. Измерения аналитических сигналов выполняют на спектрометре Spectr AA 800 фирмы Varian в соответствии с руководством, разработанным в MESL (Coquery, 1997), и инструкцией, прилагаемой к прибору. Предварительную минерализацию проб проводят в микроволновой печи после добавления смеси «царской водки» и плавиковой кислоты к пробам донных отложений или азотной кислоты к пробам биоты. Основные инструментальные параметры приведены в таблице.

Высокая чувствительность используемого в лаборатории электротермического варианта атомно-абсорбционной спектрометрии позволяет с достаточной степенью точности определять указанные выше элементы в довольно широком диапазоне их концентраций, обычно встречающихся в донных отложениях или пробах бентоса. Что касается проб гидробионтов, выловленных в открытых морских или океанских акваториях, то

содержание в них некоторых элементов может быть чрезвычайно низким и приближаться к пределам обнаружения атомно-абсорбционным методом. В этих случаях ЛПГАХ использует одну из версий программного обеспечения, позволяющую проводить последовательный ввод нескольких аликвот подготовленной для измерения пробы, в графитовую кювету, высушивая их после каждого ввода, но не доводя процесс до стадии атомизации. Разумеется, при этом необходимо учитывать соответствующий рост фонового сигнала («холостой пробы») и в каждом конкретном случае проводить поиск наиболее оптимальных условий анализа. Используемый прием позволяет значительно, в несколько раз, снизить предел обнаружения определяемых элементов и таким образом решить проблему. В целом, по данным 2006 г., атомно-абсорбционный метод с эффектом Зеемана использовали более 16% участников интеркалибрации, это второе место после масс-спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой, на долю которого приходилось более 30% (Azemard et al., 2006) (см. табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе Росгидромета, в структуру которого входит ГОИН, проблеме контроля качества информации, получаемой в процессе выполнения мониторинга природной среды, уделяется достаточно большое внимание. Являясь научно-методическим центром для сетевых организаций, осуществляющих постоянный мониторинг загрязнения воды и донных отложений акваторий российских морей, ГОИН в соответствии с требованиями российских нормативных документов (МИ 2335-2003 ГСИ, 2003; ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002) разработал и внедрил систему так называемого внутреннего лабораторного контроля (ВЛК). Система включает в себя многоступенчатый контроль всех стадий анализа, начиная с пробоотбора, а также достаточно сложную метрологическую обработку получаемых в процессе анализа результатов. Все сетевые подразделения, осуществляющие отбор и анализ проб, обязаны строго выполнять предписанные процедуры ВЛК. Однако нельзя не согласиться с тем, что выполнение только внутреннего контроля не может дать вполне объективной картины о достоверности получаемых информационных материалов. Примером тому могут служить те участники международных интеркалибраций, которые составляют 4-ю группу и в некоторых случаях не предоставляют ни одного достоверного результата. Можно предположить, что каждый исполнитель в своей лаборатории так или иначе выполняет контроль качества анализа и вполне уверен в своих результатах, но только реализация внешнего контроля может выявить возможные грубые погрешности при использовании тех или иных методик. Такой сигнал о наличии инструментальных или методических погрешностей, подтвержденный количественной оценкой, безусловно, способствует

Таблица 1. Основные инструментальные параметры измерения элементов

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Тип кюветы	Модификатор матрицы	Температура озоления, °С	Температура атомизации, °С
Алюминий	256,8	0,5	Без платформы	Mg(NO ₃) ₂	1700	2550
Мышьяк	193,7	1,0	С платформой	Pd(NO ₃) ₂	1500	2500
Кадмий	228,8	0,5	С платформой	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂ + Pd(NO ₃) ₂	850	2000
Кобальт	242,5	0,2	Без платформы	Mg(NO ₃) ₂ + Pd(NO ₃) ₂	1100	2500
Хром*	357,9	0,2	Без платформы	Mg(NO ₃) ₂	1650	2550
Хром	429,0	0,5	Без платформы	Mg(NO ₃) ₂	1650	2550
Медь	324,8	0,5	Без платформы	Pd(NO ₃) ₂	1100	2400
Марганец*	279,5	0,2	Без платформы	Mg(NO ₃) ₂	1400	2450
Марганец	403,1	0,2	Без платформы	Mg(NO ₃) ₂	1400	2450
Никель	232,0	0,2	Без платформы	Mg(NO ₃) ₂ + Pd(NO ₃) ₂	1350	2450
Свинец	283,3	0,5	С платформой	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂ + Pd(NO ₃) ₂	800	2200
Железо	386,0	0,2	Без платформы	Mg(NO ₃) ₂	1370	2400
Цинк	307,6	1,0	С платформой	Mg(NO ₃) ₂	600	2000
Ванадий	318,4	0,2	Без платформы	—	1500	270

* Выбор режима измерения зависит от ожидаемого уровня концентрации.

проведению тщательного анализа причин их возникновения и успешному устранению. В любом случае даже при постоянном подтверждении получения достоверных результатов, участие в интеркалибрациях помогает сохранять стабильно высокий уровень качества аналитических материалов при выполнении как рутинного анализа, так и сложных исследовательских работ. Кроме того, существует еще один позитивный аспект участия в международных интеркалибрациях. После окончательной обработки всех данных каждый участник получает сертификат на исследуемую пробу, и таким образом она становится сертифицированным референс-образцом не только с известными значениями концентраций микроэлементов, но и подробным описанием матрицы пробы. Чем больше набор референс-образцов, характеризующихся различными диапазонами концентраций элементов и особенностями матриц проб, тем легче аналитику подобрать наиболее оптимальный для анализа каждой последующей серии проб.

Следует отметить, что постоянное использование референс-образцов в практике научно-исследовательских работ, связанных с изучением состояния природной среды, в последние годы считается обязательным этапом выполнения аналитических измерений. Очевидно, что такой контроль качества измерений целесообразно и даже необходимо проводить и в других научных областях, в частности в медицинских исследованиях. Создание тканеспецифичных референс-образцов, учитывающих матричные эффекты исследуемых биологи-

ческих проб (как правило, это волосы, сыворотка крови или цельная кровь), может повысить не только достоверность получаемых результатов, но и качество проводимой диагностики. Разработку отечественных референс-образцов с различными матрицами можно проводить по изложенной выше схеме с доведением их статуса до Государственного стандартного образца или Национальной эталонной меры.

ЛИТЕРАТУРА

ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

МИ 2335-2003 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Екатеринбург: УНИИМ, 2003. 80 с.

Azemard S., de Mora S.J., Guitart C., Wyse E. Worldwide intercomparison exercise for the determination of trace elements and methylmercury in tuna fish homogenate IAEA-436. Report No. IAEA/AL/157/IAEA/MEL/77, 2006. 98 p.

Coquery M. Standard operating procedures for trace metals determination, IAEA, MEL, MESL, Monaco, 1999.

ISO, Certification of reference materials — General and statistical principles, Guide 35, Rev.1, ISO, 2000.

ISO, Proficiency testing by interlaboratory comparisons — Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes, Guide 43-1, ISO, 1997.

Miller J.C., Miller J.N. Statistics for analytical chemistry. Ellis Horwood Limited. West Sussex, 1993. 233 p.