

## WPLYW METODYKI OPRAWOWYWANIA DANYCH ANALITYCZNYCH NA ATESTOWANE WARTOŚCI STĘŻEŃ WE WZORCACH SKŁADU CHEMICZNEGO PRÓBEK GEOLOGICZNYCH

UKD [549 + 552].08:543.052

Szerokie zastosowanie instrumentalnych technik analitycznych w laboratoriach pracujących dla potrzeb geologii zrodziło potrzebę posiadania naturalnych próbek o znanym składzie chemicznym, które mogłyby służyć jako próbki analiz (również klasycznych) oraz testowania nowo opracowanych metod analitycznych.

Próbkę wzorcową S. Abbey (1) definiuje następująco: „wzorzec składu chemicznego jest to materiał szczególnego typu, w którym zawartość jednego lub wielu składników jest znana na poziomie ufności adekwatnym do przewidywanych zastosowań”. Historia wzorców składu chemicznego skał i materiałów geologicznych w obecnym rozumieniu tego pojęcia rozpoczyna się od 1951 r. Wtedy to w US Geological Survey opracowano pierwsze dwa wzorce, którymi były: Granit G-1 i Diabaz W-1 (4). W opracowaniu tym wzięły udział 34 laboratoria specjalistyczne ze St. Zjedn., Kanady, W. Brytanii i wielu innych krajów. Opublikowanie wyników tej pracy spowodowało wielkie poruszenie w środowisku zarówno geologów, jak i chemików. Wyniki wykazywały zatrważająco duże rozrzuty. Mimo że wiele wcześniejszych porównań międzylaboratoryjnych w dziedzinie analizy różnych

materiałów, które były prowadzone już od XIX w, wykazało znaczący udział błędu międzylaboratoryjnego, to jednak tak wyraźne unaocznienie wpływu laboratorium na wynik końcowy wywołało wielki wstrząs. Spowodowało to ogromne zainteresowanie chemików wykorzystaniem obu tych próbek skał do kontroli jakości pracy i oceny nowych metod.

W opublikowanej wiele lat później, w 1968 r., pracy (7) autorzy podsumowują okres wykorzystywania obu wzorców oraz uzyskiwania nowych wyników przy użyciu nowych metod; nie osiągnięto jednak zdecydowanej poprawy, która rozwiązała by problem. Mimo stałego postępu w dziedzinie metod analitycznych również następne tego typu programy dały znaczne rozrzuty wyników z różnych laboratoriów. Z problemem tym zetknęli się również analitycy Instytutu Geologicznego (IG), uczestniczący w międzynarodowych tematach opracowywania wzorców w ramach współpracy krajów RWPG, zwłaszcza przy opracowywaniu wzorców sporządzanych w IG.

Wiele instytucji na całym świecie jest zaangażowanych w przygotowywanie próbek wzorcowych składu chemicznego. W krajach RWPG od wielu lat prowadzi

się prace nad stworzeniem zbioru wzorców składu chemicznego materiałów geologicznych o bardzo zróżnicowanym charakterze. Zainicjowana przez NRD działalność w tej dziedzinie rozpoczęła się w 1965 r. Jednak już w 1962 r. przy opracowywaniu czterech wzorców przygotowanych przez ZGI Berlin brały udział laboratoria z Bułgarii, Węgier, ZSRR, CSRS. Na bazie pierwszych doświadczeń rozwinęła się późniejsza współpraca w ramach Stałej Komisji ds. Geologii RWPG. Polska uczestniczy w tych pracach od pierwszego programu wspólnego opracowywania wzorców, który został zatwierdzony w 1966 r.

Pierwszymi wzorcami były: Bazalt BM, Granit GM, Wapień KH, Łupek ilasty TB. Do końca 1984 r. powstały 42 wzorce wraz z atestami, w których atestowano 764 zawartości 60 geochemicznych składników w zakresie od 66 ppb do 99,3% (11). Niestety jakość wielu z tych wzorców pozostawia wiele do życzenia: szerokie przedziały ufności, wysokie wartości kryterium  $K$ , niewielka liczba atestowanych składników śladowych to podstawowe mankamenty wielu z nich, ograniczające ich zastosowania. Instytut Geologiczny jest autorem 8 wzorców RWPG. Oprócz międzynarodowych, powstała ogromna liczba wzorców krajowych, zwłaszcza w ZSRR oraz NRD i CSRS.

### STOSOWANIE METODY OPRACOWYWANIA STATYSTYCZNEGO WYNIKÓW ANALIZ ATESTACYJNYCH

Istnieje bardzo wiele sposobów postępowania przy obróbce danych analitycznych w międzylaboratoryjnych programach przygotowywania wzorców. Jest również duża dowolność w dziedzinie nomenklatury wzorców. Otrzymana w wyniku obróbki matematycznej danych analitycznych zawartość danego składnika nosi różne nazwy: „atestowana” (attested), „certyfikowana” (certified), „proponowana” (proposed), „zalecana” (recommended), czy w końcu „użyteczna” (usable); utrudnia to porównanie ich ze sobą.

Większość metodyk prowadzących do końcowego wyniku jest oparta na średniej arytmetycznej czy innej tego typu wielkości z wybranej większej lub mniejszej ilości wyników, po odrzuceniu pewnej niewielkiej ilości wyników skrajnych (np. spoza przedziału  $\bar{x} \pm s$ ) czy odbiegających od pozostałych w sposób większy od dopuszczalnego w tej metodyce. Pełniejszy schemat atestacji przedstawiono w pracy (6). Proponuje się tam podzielenie wyników uzyskanych dla danego składnika na grupy wyników pochodzące z różnych metod (np. wydzielenie osobnej grupy danych z pomiarów spektrograficznych) i porównanie każdej z grup osobno. W pracy H.W. Fairbairna et al. (4) również rozpatrywano niezależnie wyniki uzyskane metodami klasycznymi i spektrochemicznymi.

Należy podkreślić, że żadne rygorystycznie stosowane metody statystyczne nie mogą zastąpić merytorycznego, krytycznego przeglądu uzyskanych wyników, opartego na doświadczeniu i głębokiej wiedzy w dziedzinie analityki i odrzucenia na tej podstawie wyników wyraźnie błędnych. Dlatego niezbędna jest wyczerpująca informacja o metodach analitycznych stosowanych przez dane laboratorium, stanowiąca podstawę przeglądu wyników. „Uzupełnienie” statystyki poprawkami na podstawie doświadczenia analitycznego (błędy systematyczne) znajdujemy we wspomnianym pierwszym opracowaniu wzorców G-1, W-1 (1, 4).

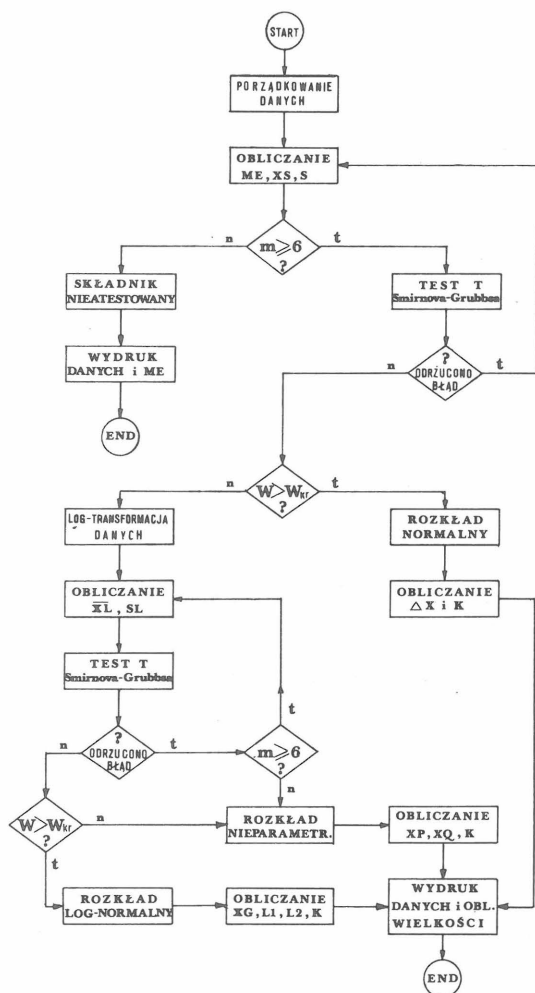
Wypada tu wspomnieć, że oprócz najpopularniejszej

metody przygotowywania wzorców, jaką są badania międzylaboratoryjne, istnieje również stosowana przez US NBS metoda „wewnątrzlaboratoryjna”, w której wszystkie prace związane z opracowaniem wzorca są wykonywane w instytucji odpowiedzialnej za wyprodukowanie go, dobrze wyposażonej i wysoce kompetentnej. Warunkiem jest tu uzyskanie doskonałej zgodności wyników przez różnych analityków, dwiema zupełnie niezależnymi metodami analitycznymi.

**Metoda stosowana w krajach RWPG.** Algorytm tej metody przedstawiono w sposób schematyczny na ryc. 1, na podstawie pracy J. Dempira (3). Dane analityczne dla każdego składnika są porządkowane wg wzrastającej zawartości; na mocy testu T Smirnowa-Grubbsa odrzucane są „błędy grube”, następnie po sprawdzeniu typu rozkładu (test Shappiro-Wilka) są obliczane odpowiednio:

- dla rozkładu normalnego — średnia arytmetyczna ( $\bar{X}$ ), odchylenie standardowe ( $S$ ), przedział ufności ( $\Delta X$ ) oraz kryterium  $K$  będące odzwierciedleniem jakości atestacji danego składnika,
- dla rozkładu log-normalnego: średnia geometryczna ( $\bar{X}_G$ ), granice przedziału ufności ( $L_1$  i  $L_2$ ) oraz  $K$ ,
- dla rozkładu nieparametrycznego: mediana ( $ME$ ), granice przedziału ufności ( $XP$ ,  $XQ$ ) oraz  $K$ .

**Metoda wybranych laboratoriów S. Abbey'a.** Schemat blokowy algorytmu opracowanego na podstawie pracy S.



Ryc. 1. Schemat blokowy algorytmu metody obowiązującej w RWPG

Fig. 1. Flow diagram of CMEA method algorithm

Abbey'a (1) przedstawiono na ryc. 2. W metodzie tej przyjęto założenie, że niektóre laboratoria uzyskują lepsze wyniki niż inne, i że użyteczna wartość stężenia danego składnika we wzorcu powinna wynikać ze stosunkowo niewielkiej liczby wyników, ale pochodzących z najlepszych laboratoriów. Od pierwszego wprowadzenia tej metody w latach siedemdziesiątych nastąpił znaczny jej rozwój, wiele uzupełnień i zmian, jednak podstawowe założenia pozostają niezmiennie:

a) wyniki dla każdego składnika w każdej z opracowanych próbek wzorcowych klasyfikowane są jako dobre, dostateczne i złe. Kategoryzacja ta niekoniecznie odzwierciedla jakość rozważanych wyników, lecz jest miarą ich pozycji w rozkładzie,

b) każdemu laboratorium uczestniczącemu w opracowaniu jest przypisany współczynnik  $R$ .

$$R = \frac{NG - NP}{NF + NG + NP} \quad \text{czyli} \quad R = \frac{NG - NP}{NT}$$

gdzie:

NG — całkowita liczba wyników dobrych

NF — całkowita liczba wyników dostatecznych

NP — całkowita liczba wyników złych

NT — całkowita liczba wszystkich wyników uzyskanych przez dane laboratorium

c) tylko wyniki laboratoriów, które osiągnęły współczynnik  $R$  powyżej pewnego założonego poziomu, brane są pod uwagę przy obliczaniu zawartości poszczególnych składników. Odrzucane są dodatkowo wartości znacznie

odbiegające (outliers) na podstawie testu sprawdzającego czy różnica między wynikiem skrajnym a sąsiednim nie jest większa od różnicy między tym ostatnim a drugim skrajnym.

W przeciwieństwie do obu pozostałych metod opisanych w niniejszej pracy, które każdy składnik w każdym wzorcu traktują całkowicie niezależnie, metoda ta dla sklasyfikowania, czyli wybrania laboratoriów, rozpatruje wszystkie dane dla wszystkich składników i próbek wzorcowych. W wyborze ostatecznej wartości użytkowej konieczna jest duża doza subiektywizmu i wręcz intuicji, przy czym w przypadkach wątpliwych jest faworyzowana mediana ( $ME$ ) przed średnią arytmetyczną ( $XS$ ). Metoda ta została zastosowana nie tylko do próbek wzorcowych skał krzemianowych, ale także do 4 wzorców rud żelaza (2).

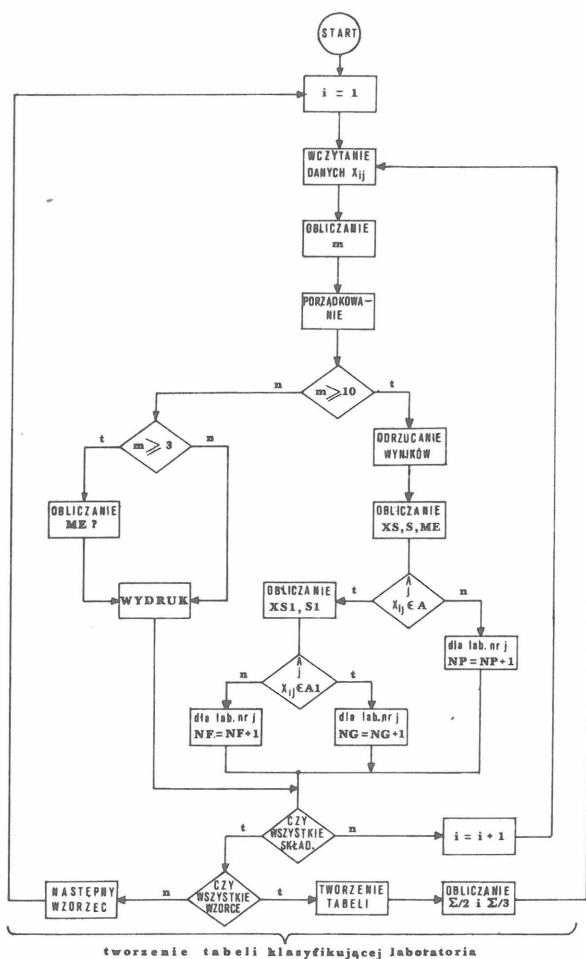
**Metoda Hodgesa-Lehmana.** Badając różne algorytmy obróbki wyników uzyskanych w międzylaboratoryjnych programach badawczych, S.A. Sapożnikow et al. (7) wykazują, że bardzo obiecująca jest metoda I.L. Hodgesa i E.L. Lehmana, polegająca na obliczeniu mediany ( $H$ ) z szeregu o wyrazach typu:

$$Y(n) = \frac{X(k) + X(l)}{2}$$

gdzie:

$$k \geq 1; n = 1, 2, \dots, \frac{m(m+1)}{2}; m - \text{liczba danych,}$$

$X(k)$  i  $X(l)$  — elementy badanego zbioru danych.



Ryc. 2. Schemat blokowy metody „wybranych laboratoriów” S. Abbey'a

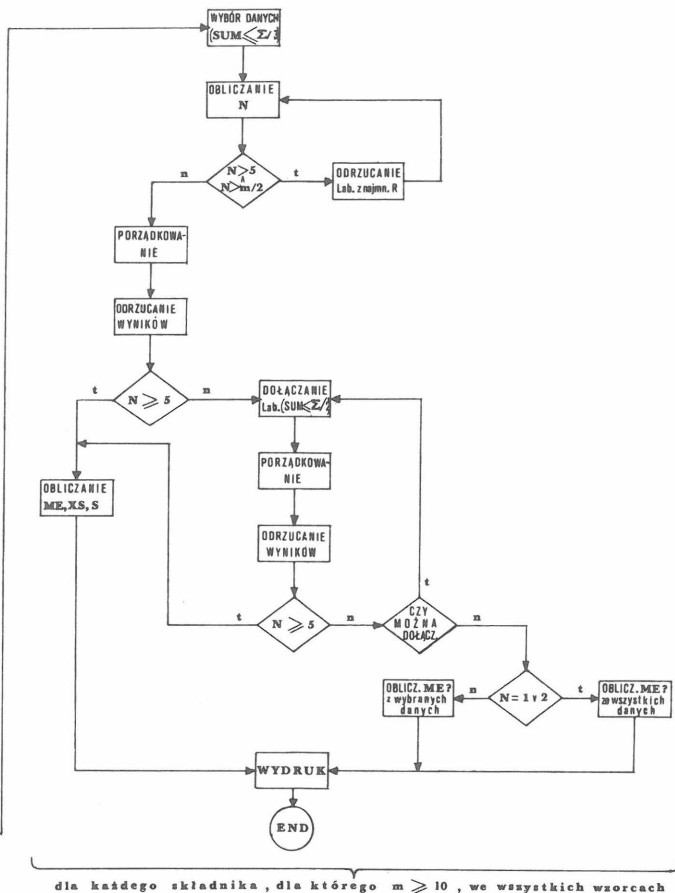


Fig. 2. Flow diagram of S. Abbey's „Selected laboratories” method algorithm

**PRÓBKI WZORCOWE RUDY  
ILMENITOWO-MAGNETYTOWEJ (IMJ)  
I ANORTOZYTU (AnK)**

Procedura taka stanowi także część schematu atestacji stosowanego w ZSRR (5). Metoda ta pozwala na tworzenie nieparametrycznych (niezależnych od typu rozkładu) przedziałów ufności, jest najbardziej odporna na „zaśmiecenie” zbioru danych analitycznych i niezależna od typu rozkładu. Jest oczywiste, że średnia arytmetyczna jest najlepszym przybliżeniem wartości rzeczywistej tylko w przypadku rozkładu normalnego. Efektywność metody Hodgesa-Lehmana, mierzona stosunkiem przedziałów ufności średniej arytmetycznej i mediany ( $H$ ), tylko w 2,5% przypadków (na zbadanych 186 zbiorów danych) okazała się gorsza (7), choć brak informacji co do sposobu obliczania przedziału ufności dla mediany  $H$ .

Duże rozstępy, występowanie wielu wartości odbiegających (błędów grubych), a w kilku przypadkach rozkład wyników inny niż normalny, sugerowały celowość zastosowania tej procedury do rozpatrywanych tu wzorców. Granice przedziału ufności ( $Y_P$ ,  $Y_Q$ ) obliczono na podstawie wzorów (5):

dolna:

$$Y_P = Y(r); \quad r = \frac{n(n+1)}{4} - 1,96 \sqrt{1/24 \cdot n \cdot (n+1) \cdot (2n+1)}$$

górna:  $Y_Q = Y(s); \quad s = \frac{n(n+1)}{2} - r + 1$

$$\Delta Y = \frac{Y_Q - Y_P}{2}$$

Opisane metody użyto do opracowania wyników dwóch wzorców, sporządzonych w latach 1980—1985 w Instytucie Geologicznym w Warszawie w ramach działalności w Stałej Komisji ds. Geologii RWP: Rudy Ilmenitowo-Magnetytowej IMJ oraz Anortozytu AnK. W badaniach uczestniczyły 33 laboratoria — z Polski (14), NRD (3), CSRS (3), ZSRR (9), LRB (1), MRL (1), Kuby (1), WRL (1).

Próbki geologiczne będące materiałem przygotowania obu wzorców pobrano z otworów wiertniczych w rejonie Krzemianki (IMJ) i Kazimierówki IG-1 (AnK) z prekambryjskiego masywu anortozytowego, znajdującego się w krystalicznym fundamencie płn.-wsch. Polski (9, 10).

Orientacyjny skład mineralny próbek:

IMJ: labrador — 31%, hipersten — 23%, magnetyt — 34%, ilmenit — 11%, pleonast, pirotyt, chalkopirit — 1%,

AnK: plagioklasy (andezyn-labrador) — 95%, inne: pirokseny, biotyt, magnetyt, hematyt, ilmenit itp. — 5%, skład granulometryczny:

IMJ: 87,42% cząstek  $\varnothing < 0,056$  mm, 2,43% cząstek  $\varnothing 0,090—0,200$  mm,

AnK: 91,05% cząstek  $\varnothing < 0,056$  mm, 0,30% cząstek  $\varnothing > 0,125$  mm.

WYNIKI DLA RUDY ILMENITOWO-MAGNETYTOWEJ IMJ UZYSKANE METODAMI RWP I HODGESA-LEHMANA

T a b e l a I

Składnik	m	Rz	błędy grube	m	ME	XS/XG	S	$\Delta X$	K	UWAGI	H	Y <sub>P</sub>	Y <sub>Q</sub>	$\Delta Y$	
SiO <sub>2</sub>	%	23	1,81	1	22	26,03	25,99	0,22	0,10	0,10		25,97	25,85	26,09	0,12
TiO <sub>2</sub>	"	22	1,31		22	7,06	7,09	0,34	0,15	0,31		7,07	6,91	7,25	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	22	2,12		22	11,51	11,46	0,43	0,20	0,25		11,49	11,17	11,66	0,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	%	20	2,40	1	19	44,97	45,02	0,65	0,31			44,99	44,68	45,33	0,33
FeO	"	5	2,51			(20,00)				3		20,00			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	5	4,53			(22,25)				3		22,23			
MnO	"	24	0,15		24	0,230	0,225	0,0356	0,015	0,31		0,229	0,210	0,240	0,015
MgO	"	20	1,78	1	19	4,88	4,86	0,32	0,155	0,25		4,87	4,64	4,99	0,178
CaO	"	21	1,72		21	4,15	4,12	0,39	0,18	0,32		4,12	3,98	4,25	0,13
Na <sub>2</sub> O	"	15	0,32		15	1,40	1,41	0,144	0,063	0,23		1,41	1,34	1,48	0,067
K <sub>2</sub> O	"	19	0,457		19	0,330	0,332	0,065	0,031	0,29		0,329	0,300	0,365	0,032
CO <sub>2</sub>	"	9	0,44		9	0,48	0,46	0,13	0,10	0,55	4	0,48	0,365	0,585	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	10	0,041		10	0,055	0,059	-	-0,034 +0,051	3,06	1:4	0,058	0,05	0,071	0,010
S(T)	"	13	0,22	1	12	0,860	0,863	0,038	0,024	0,14		0,857	0,822	0,880	0,029
Ba	g/t	3	69			(158)					3	163			
Co	"	17	462	2	15	150	155	22	12	0,20		154	140	173	16,5
Cr	"	11	440		11	333	348	126	85	1,13	4	351	248	447	99,5
Cu	"	13	367	2	11	337	337	34	23	0,14		338	305	376	35,5
Ga	"	4	10			(37)					3	37,5			
Ni	"	13	335		13	322	316	94	57	0,46	4	320	250	375	63
Pb	"	5	38			(17)					3	26			
Sr	"	5	205			(296)					3	296			
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	12	0,191		12	0,290	0,258	0,065	0,041	0,65	4	0,262	0,244	0,305	0,041
Zn	g/t	12	320		12	271	-	-	-181 + 83	1,19	2:4	241	170	338	84
$\Sigma$ %						99,85	99,67					99,73			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TR/ %						44,97	45,02					44,99			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TC/ %						(44,48)						44,46			

UWAGI do metody RWP:

- 1 - rozkład danych analitycznych ma charakter log-normalny
- 2 - rozkład danych analitycznych ma charakter nieparametryczny
- 3 - składnik nieatestowany ( $m < 6$ )
- 4 - składnik nieatestowany - zbyt wysoka wartość K

ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW  
UZYSKANYCH PORÓWNYWALNYMI  
METODAMI

**Zakres i metodyka wykonanych obliczeń.** Dla opracowywania danych analitycznych uzyskanych dla omówionych wzorców wykorzystano oprogramowanie wykonane przez E. Piątkowską z Politechniki Warszawskiej oraz autora dla komputera osobistego COMMODORE 128 PC. Oprogramowanie to umożliwia opracowywanie wyników wg wszystkich trzech omówionych metod.

Nieco bardziej wnikliwie potraktowano metodę „wybranych laboratoriów” (WL) S. Abbey'a. Metoda ta milcząco zakłada, że laboratorium uzyskuje równie dobre wyniki dla wszystkich składników, co jest sprzeczne ze stwierdzeniem jej autora, że niekoniecznie musi to być prawdą. Również doświadczenia IG wskazywały, że często wyniki uzyskane dla pierwiastków głównych są innej jakości niż dla śladowych. Dlatego też zastosowano metodę WL nie tylko do wszystkich danych (T), ale również niezależnie do dwóch grup wyników. Podziału na te dwie grupy (G i S) dokonano umownie tak, że w grupie G znajdują się składniki zwykle oznaczane w pełnej analizie rutynowej skał krzemianowych, w grupie S zaś — składniki obecne zwykle w tych skałach w ilościach śladowych.

Miało to na celu wykazanie, że różne laboratoria mogą znaleźć się wśród „wybranych” dla obu tych grup.

Podobnie jak u autorów innych prac (1, 2, 6), poprawność uzyskanych wielkości była sprawdzana poprzez porównanie sumy uzyskanych stężeń  $\Sigma\%$  dla wszystkich składników z teoretyczną wielkością 100% oraz poprzez porównanie wartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (TR) uzyskanej na podstawie nadesłanych wyników z wartością  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (TC) obliczoną z wartości FeO i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

W sumowaniu uwzględniono wszystkie składniki śladowe (po przeliczeniu na tlenki) oraz poprawkę wynikającą z przeliczenia S/O. W przypadku braku odpowiedniej wielkości dla któregoś składnika zastępowano ją odpowiednią medianą. Dla Anortozytu AnK sumę tę policzono dwójako:

$\Sigma 1\%$  — uwzględniając w sumowaniu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (T) i stratę prażenia,

$\Sigma 2\%$  — dwie te wielkości zastąpiono  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$ .

Wartość testu porównującego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (TC) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (TR) jest niestety niewielka, ze względu na dużą niepewność uzyskanych stężeń FeO i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (często brak odpowiednich wartości dla tych składników).

**Zestawienie wyników uzyskanych metodą stosowaną**

WYNIKI DLA ANORTOZYTU AnK UZYSKANE METODAMI RWFG I HODGESA-LEHMANA

Tabela II

Składnik	m	Rz	błędy grube	m	ME	XS/XG	S	$\Delta X$	K	UWAGI	H	YP	YQ	$\Delta Y$	
$\text{SiO}_2$	%	22	1,37	22	53,42	53,42	0,43	0,19	0,23		53,40	53,22	53,59	0,18	
$\text{TiO}_2$	"	21	0,15	2	19	0,20	0,196	0,020	0,0095		0,200	0,190	0,215	0,013	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	"	24	2,18	1	23	27,54	27,63	0,36	0,15		27,59	27,42	27,74	0,16	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (T)	"	25	0,33		25	1,59	1,59	0,085	0,035		1,59	1,56	1,62	0,032	
FeO	"	9	0,24		9	0,73	0,73	0,088	0,068		0,73	0,65	0,81	0,08	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	"	7	0,36		7	0,82	0,78	0,13	0,12	4	0,80	0,62	0,91	0,14	
MnO	"	19	0,011		19	0,016	0,016	0,0037	0,0018		0,016	0,014	0,018	0,002	
MgO	"	24	0,24		24	0,292	0,296	-	-0,101 +0,155	1,38	1,4	0,292	0,270	0,335	0,033
CaO	"	25	0,87	2	23	10,74	10,74	0,11	0,05		10,76	10,70	10,83	0,065	
$\text{Na}_2\text{O}$	"	22	1,11		22	4,39	4,42	0,28	0,12		4,42	4,31	4,55	0,12	
$\text{K}_2\text{O}$	"	20	0,45	1	19	0,66	0,67	0,077	0,037		0,68	0,635	0,725	0,045	
$\text{H}_2\text{O}^+$	"	7	0,53	1	6	0,38	0,37	0,094	0,099	1,24	4	0,39	0,27	0,65	0,19
$\text{CO}_2$	"	9	0,11		9	0,23	0,23	0,031	0,024		0,225	0,205	0,255	0,025	
$\text{P}_2\text{O}_5$	"	11	0,014		11	0,020	0,021	0,0042	0,0028	0,43	4	0,020	0,018	0,024	0,003
S(T)	"	7	0,012		7	0,021	0,023	0,005	0,0046	0,30	4	0,024	0,019	0,030	0,006
str. pr.	"	10	0,27	1	9	0,44	0,44	0,048	0,037	0,39		0,43	0,365	0,47	0,052
Ba	g/t	8	90		8	286	315	71	59	0,34		295	263	381	59
Co	"	13	28,4	2	11	6	6,3	3,8	2,6	0,70	4	7,5	3,8	15,8	6
Cr	"	11	51	2	9	17	17	4,0	3,1	0,31		17,5	15	38	11,5
Cu	"	12	17		12	17	16	5,4	3,4	0,36		16,5	13	20	3,5
Ga	"	7	43		7	17	23	15,5	14,3	1,76	4	21	10	43	16,5
La	"	3	1,2			(3,8)					3	3,7			
Li	"	3	3			(9)					3	9			
Ni	"	12	37		12	15	17,7	12,1	7,7	0,74	4	15,4	9,3	2,5	7,9
Pb	"	6	25,5	1		(11)					3	11	4,5	30	13
Sr	"	10	1080		10	820	803	266	190	0,52	4	815	565	1055	245
V	"	9	90		9	23		-	-0,03 +0,77	2,96	2,4	42,5	20	72,5	26
Zn	"	10	40	1	9	18	17	4,4	3,2	0,32		17,5	14	30	8
$\Sigma 1$	%					99,47	99,60					99,53			
$\Sigma 2$	%					99,60	99,69					99,66			
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (TR)	%					1,59	1,59					1,59			
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (TC)	%					1,63	1,59					1,61			

UWAGI - patrz wyjaśnienia Tabela I.

Tabela IIIa  
KLASYFIKACJA LABORATORIÓW  
WSZYSTKIE DANE (T)

NR	NG	NF	NP	NT	SUM	RT
24	1	0	0	1	1	100
34	1	0	0	1	2	100
27	3	1	0	4	6	75,00
15	10	5	0	15	21	66,67
13	11	2	2	15	36	60,00
4	25	8	5	38	74	52,63
3	22	9	6	37	111	43,24
10	10	4	3	17	128	41,18
33	9	6	2	17	145	41,18
8	8	7	2	17	162	35,29
11	11	5	4	20	182	35,00
7	15	6	6	27	209	33,33
14	9	4	4	17	226	29,41
30	10	2	5	17	243	29,41
6	10	7	4	21	264	28,57
25	5	4	2	11	275	27,27
20	10	6	5	21	296	23,81
9	15	11	8	34	330	20,59
22	9	1	10	340	20,00	
16	9	1	6	16	356	18,75
26	3	3	2	8	364	12,50
31	4	3	3	10	374	10,00
12	14	7	11	32	406	9,38
2	7	2	6	15	421	6,67
5	6	6	5	17	438	5,88
18	8	2	7	17	455	5,88
1	2	2	2	6	461	0
21	9	4	10	23	484	-4,35
23	7	7	9	23	507	-8,70
17	6	3	10	19	526	-21,05
29	5	0	9	14	540	-28,57
19	6	6	15	27	567	-33,33
32	2	2	5	9	576	-33,33

Tabela IIIb  
KLASYFIKACJA LABORATORIÓW  
GRUPA G

NR	NG	NF	NP	NT	SUM	RG
24	1	0	0	1	1	100
13	8	2	1	11	12	63,64
15	7	4	0	11	23	63,64
30	9	1	2	12	35	58,33
33	8	3	1	12	47	58,33
4	17	7	4	28	75	46,43
8	8	7	1	16	91	43,75
3	13	6	4	23	114	39,13
10	7	1	3	11	125	36,36
11	11	5	4	20	145	35,00
12	12	4	5	21	166	33,33
14	9	4	4	17	183	29,41
6	10	7	4	21	204	28,57
9	10	8	4	22	226	27,27
7	9	4	5	18	244	22,22
20	9	6	5	20	264	20,00
22	3	6	1	10	274	20,00
2	7	2	6	15	289	6,67
5	6	6	5	17	306	5,88
18	8	2	7	17	323	5,88
29	5	0	6	12	335	0
19	5	0	5	10	345	0
31	3	3	3	9	354	0
1	2	2	2	6	360	0
23	3	4	4	11	371	-9,09
21	5	3	7	15	386	-13,33
32	2	2	5	9	395	-33,33
19	5	4	13	22	417	-36,36
17	3	2	9	14	431	-42,86

Tabela IIIc  
KLASYFIKACJA LABORATORIÓW  
GRUPA S

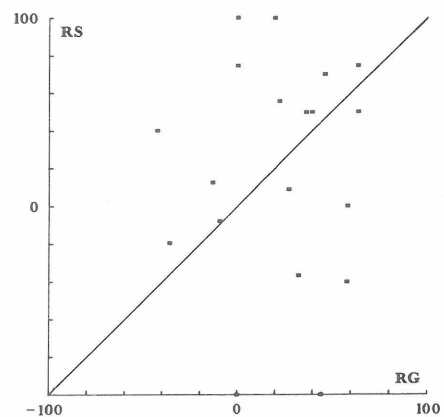
NR	NG	NF	NP	NT	SUM	RS
20	1	0	0	1	1	100
31	1	0	0	1	2	100
34	1	0	0	1	3	100
15	3	1	0	4	7	75,00
16	3	1	0	4	11	75,00
27	3	1	0	4	15	75,00
4	8	1	1	10	25	70,00
7	6	2	1	9	34	55,56
3	9	3	2	14	48	50,00
10	3	3	0	6	54	50,00
13	3	0	1	4	58	50,00
17	3	1	1	5	63	40,00
25	5	4	2	11	74	27,27
21	4	1	3	8	82	12,50
26	3	3	2	8	90	12,50
9	5	3	4	12	102	8,33
33	1	3	1	5	107	0
23	4	3	5	12	119	-8,33
19	1	2	2	5	124	-20,00
12	2	3	6	11	135	-36,36
30	1	1	3	5	140	-40,00
29	0	0	4	4	144	-100,00
8	0	0	1	1	145	-100,00

w krajach RWPG i Hodgesa-Lehmana. W tab. I i II zestawiono wyniki uzyskane przy użyciu dwóch z omówionych procedur obróbki danych. Wyniki wykazują dużą zgodność i uzyskane zawartości poszczególnych składników mieszczą się w przedziale ufności drugiej z metod, a  $H$  należy do przedziału ograniczonego wartościami  $ME$  i  $XS$ . Przedziały ufności  $\Delta Y$  są przeważnie nieco szersze (0–20%) niż  $\Delta X$  (z wyjątkiem np. CaO w rudzie IMJ  $\Delta Y = 0,72 \cdot \Delta X$ ), tylko w przypadku gdy rozkład nie jest normalny  $\Delta Y$  jest znacznie węższy (do 5 razy), choć dla szczególnie „zaśmieconych” zbiorów danych — dla składników śladowych  $\Delta Y$  nawet kilkakrotnie przewyższa  $\Delta X$ . Zwraca uwagę zupełnie inna symetria  $\Delta Y$  i  $\Delta X$  dla Zn w IMJ (rozkład log-normalny).

**Omówienie wyników uzyskanych metodą „wybranych laboratoriów”.** Jak już wspomniano, w pracy tej nie ograniczono się do zastosowania omawianej metody do całego zbioru danych, ale wydzielono również z niego dwa podzbiory (G i S), do których również ją zastosowano.

W tab. III (a, b, c) przedstawiono uzyskane trzy tabele klasyfikujące laboratoria. Jak widać nieco różne laboratoria znajdują się wśród wybranych, zwłaszcza gdy porównamy ze sobą grupę G i S. Na ryc. 3 graficznie przedstawiono zależność między uzyskanymi współczynnikami  $RG$  i  $RS$  dla 19 laboratoriów, które nadesłały wyniki analiz dla obu przypadków. Współczynnik korelacji liniowej między  $RG$  i  $RS$  jest bardzo niski:  $r = 0,034 \ll r_0$  ( $r_0$  — wartość krytyczna współczynnika korelacji dla poziomu istotności  $\alpha = 0,05$   $r_0 = 0,4556$ ). Średnia bezwzględna wartość różnicy  $|RG - RS|$  wynosi aż  $> 50$ . Zmienność  $RG$  (od  $-42,68$  do  $63,64$ ) jest przy tym znacznie mniejsza od zmienności  $RS$  (od  $-100$  do  $100$ ) dla porównywanych 19 laboratoriów. Jasne jest zatem, że laboratoria wybrane dla składników grupy G i S mogą być różne (np. lab. nr 12, 30, 33). Zastosowanie metody do całego zbioru danych powoduje uśrednienie tych różnic, tak że laboratoria, które nie uzyskały odpowiedniego współczynnika  $R$  w którejś z wydzielonych grup, mogą znaleźć się wśród wybranych dla całości (np. lab. nr 33, 30). Oczywiście bardzo niewielka liczba wyników nadesłana przez wiele laboratoriów utrudnia wyciąganie dalej idących wniosków.

W tab. IV i V zestawiono uzyskane wyniki dla IMJ i AnK. Przedział ufności  $\Delta X$  nie został tu podany; dla  $XS$



Ryc. 3. Wykres zależności RS od RG

Fig. 3. Graph of relationship between RS and RG

wynosi on  $0,72 \cdot S - 1,25 S$  w zależności od liczby wyników, a dla mediany  $ME$ : do 8 wyników jego szerokość określa rozstęp  $Rz$ , powyżej 8 — różnica między drugim i  $n-1$  wynikiem. Rozstępy  $Rz$  wybranych wyników (po odrzuceniu wyników odbiegających), jak również odchylenia standardowe  $S$  są zdecydowanie węższe od wyjściowych.

Uzyskane wartości  $ME$  i  $XS$  różnią się często dość znacznie od tych uzyskanych metodą RWPG czy HL. Szerokie przedziały ufności  $\Delta X$ ,  $\Delta Y$  powodują jednak, że tylko część z nich leży nieco poza nimi. Dla zweryfikowania istotności statystycznej tych rozbieżności zastosowano do porównania wszystkich średnich arytmetycznych  $XS$  test studenta zarówno dla porównania między sobą średnich uzyskanych dla całości (T) oraz po rozbiu na podzbiory (G i S), jak i dla porównania obu tych średnich ze średnimi arytmetycznymi uzyskanymi metodą RWPG. Uzyskaną wartość  $t$  wg wzoru:

$$t = \frac{|X1 - X2|}{\sqrt{S1^2(n1-1) + S2^2(n2-1)}} \cdot \sqrt{\frac{n1 \cdot n2 \cdot (n1 + n2 - 2)}{n1 + n2}}$$

Składnik	Wyniki na podstawie danych wyjściowych						Wyniki na podst. wybr. danych /T/					Wyniki na podst. wybr. danych /G,S/						
	m	Rz	XS	S	XS1	S1	N	o l i t e r s	Rz	ME	XS	S	N	o l i t e r s	Rz	ME	XS	S
SiO <sub>2</sub> %	23	1,81	25,99	0,222	26,03	0,133	5		0,11	26,15	26,16	0,046	5		0,14	26,13	26,13	0,052
TiO <sub>2</sub> "	22	1,31	7,09	0,337	7,04	0,183	8		1,31	6,90	7,00	0,382	6	1	0,46	6,91	7,00	0,172
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	22	2,12	11,39	0,524	11,54	0,224	6		0,61	11,63	11,66	0,236	6		0,61	11,69	11,68	0,226
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) "	20	2,40	45,02	0,651	45,03	0,440	5		1,12	44,86	40,90	0,481	5		1,12	44,98	44,93	0,482
FeO "	5	2,51					-		-	20,0?			-			20,0?		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	5	4,53					-		-	22,25?			-			22,25?		
MnO "	24	0,15	0,225	0,036	0,226	0,020	5		0,014	0,230	0,229	0,005	5	2	0,014	0,230	0,229	0,005
MgO "	20	1,78	4,81	0,404	4,88	0,165	5		0,33	4,94	4,91	0,135	5		0,33	4,94	4,92	0,131
CaO "	21	1,72	4,12	0,392	4,11	0,173	5		0,22	4,02	4,02	0,089	5		0,31	4,05	4,02	0,131
Na <sub>2</sub> O "	15	0,32	1,41	0,114	1,40	0,063	5		0,23	1,49	1,45	0,108	6		0,20	1,48	1,46	0,080
K <sub>2</sub> O "	19	0,457	0,332	0,064	0,323	0,031	5		0,107	0,300	0,288	0,044	5	1	0,03	0,305	0,311	0,013
CO <sub>2</sub> "	9	0,44							-	0,48?			-			0,48?		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> "	10	0,041	0,060	0,014	0,054	0,008	5		0,024	0,058	0,062	0,010	5		0,021	0,058	0,062	0,009
S(T) "	13	0,22	0,852	0,054	0,862	0,022	4		0,03	0,86?			5		0,04	0,85	0,85	0,016
Ba g/t	3	69					-		-	158?			-		-	158?		
Co "	17	462	149	32,4	155	15,5	8		70	149	156	23	4	2	3	148,5?		
Cr "	11	440	348	126	366	59,6	4	2	34	318?			4	2	34	318?		
Cu "	13	367	343	82,5	337	34	<3			337?			<3			337?		
Ga "	4	10								37?			-			37?		
Ni "	13	335	316	93	320	34	4	1	40	316?			3	1	21	322?		
Pb "	5	38								17?			-			17?		
Sr "	5	205								296?			-			296?		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	12	0,191	0,258	0,065	0,282	0,035	<3			0,29?			<3			0,29?		
Zn g/t	12	320	245	125	303	46	4		276	186?			<3			271		
Σ % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TR) % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC) %										99,78 44,86 44,48?	99,82 44,90					99,95 44,98 44,48?	99,98	

WYNIKI DLA ANORTOZYTU AnK UZYSKANE METODĄ "WYBRANYCH LABORATORIÓW" S. ABBEY'A

Tabela V

Składnik	Wyniki na podstawie danych wyjściowych						Wyniki na podst. wybr. danych /T/					Wyniki na podst. wybr. danych /G,S/						
	m	Rz	XS	S	XS1	S1	N	o l i t e r s	Rz	ME	XS	S	N	o l i t e r s	Rz	ME	XS	S
SiO <sub>2</sub> %	22	1,37	53,42	0,425	53,38	0,245	7		0,55	53,43	53,35	0,223	6		0,55	53,45	53,99	0,217
TiO <sub>2</sub> "	21	0,15	0,206	0,035	0,203	0,014	8		0,03	0,196	0,196	0,009	7		0,022	0,195	0,194	0,0073
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	24	2,18	27,57	0,440	27,56	0,214	8		0,18	27,81	27,72	0,26	7		0,82	27,78	27,69	0,271
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) "	25	0,33	1,59	0,085	1,58	0,041	7	2	0,04	1,59	1,60	0,017	5	2	0,04	1,59	1,60	0,017
FeO "	9	0,24					-			0,73?			-			0,73?		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	7	0,36					-			0,82?			-			0,82?		
MnO "	19	0,011	0,016	0,004	0,016	0,002	6	1	0,004	0,017	0,018	0,002	6	1	0,004	0,017	0,018	0,0017
MgO "	24	0,24	0,302	0,068	0,283	0,027	8		0,18	0,292	0,306	0,064	7		0,18	0,30	0,315	0,063
CaO "	25	0,87	10,80	0,214	10,75	0,109	9	1	0,28	10,65	10,67	0,084	7	1	0,22	10,66	10,69	0,076
Na <sub>2</sub> O "	22	1,11	4,42	0,275	4,40	0,158	7		0,57	4,58	4,59	0,237	6		0,57	4,62	4,62	0,239
K <sub>2</sub> O "	20	0,45	0,68	0,097	0,68	0,056	7		0,12	0,64	0,65	0,043	5	1	0,06	0,63	0,63	0,022
H <sub>2</sub> O+ "	7	0,53					-			0,38?			-			0,38?		
CO <sub>2</sub> "	9	0,11					-			0,23?			-			0,23?		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> "	11	0,014	0,021	0,004	0,020	0,002	3			0,02?			6			0,019	0,019	0,0024
S(T) "	7	0,012					-			0,02?			-			0,02?		
str. pr. "	10	0,27	0,424	0,073	0,431	0,037	6		0,09	0,445	0,433	0,040	6		0,09	0,445	0,433	0,040
Ba g/t	8	90					-			286?			-			286?		
Co "	13	28,4	9,3	8,3	6,3	3,8	7		9,5	6	7,2	3,8	6		6,5	5,1	6,1	2,8
Cr "	11	51	23,6	16,4	16,5	4,0	4	2	2,4	16?			3			17?		
Cu "	12	17	16,3	5,4	17,1	2,8	5		15	16	15,4	5,7	5		10	12	12,8	4,2
Ga "	7	43					-			17?			-			17?		

La	"	3	1,2							3,8?						3,8?		
Li	"	3	3							9?						9?		
Ni	"	12	37	17,7	12,1	14,3	6,0	6	14	10,1	13,0	6,0	5	1	3	9,2	9,4	1,2
Pb	"	6	25,5							11?						11?		
Sr	"	10	1080	803	266	799	86	3		820?			6	1	173	820	831	56
V	"	9	90							23?						23?		
Zn	"	11	40	17	4,4	17	2,1	6	6	18?	17	2,3	3			18?		
$\Sigma 1$	%									99,84	99,66					99,87	100,36	
$\Sigma 2$	%									99,95	99,80					99,99	100,49	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TR)	%									1,60	1,59					1,59	1,60	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TC)	%									1,63?	-					1,63?	-	

porównano z tabelaryczną wartością  $t(0,95, f)$  gdzie:

$$f = n_1 + n_2 - 2 - \text{liczba stopni swobody}$$

$n_1, n_2$  – liczba danych, na podstawie których obliczono średnie  $X_1$  i  $X_2$ , uzyskując odchylenie standardowe  $S_1$  i  $S_2$ .

Test ten tylko w jednym przypadku ( $\text{SiO}_2$  w anortozycie) wykazał statystycznie istotną różnicę. W grupie G uzyskana wartość stężenia  $XS$  (53,99%) jest ok. 0,5% wyższa od wszystkich pozostałych wartości. Odzwierciedla się to również w sumie stężeń wszystkich składników, która tylko w tym jednym przypadku jest wyższa od 100%.

Interesujące jest, że laboratoria wybrane dla grupy G dają średnią zawyżoną w tak znaczny sposób (mimo stosunkowo niewielkiego odchylenia standardowego), że mediana  $ME$  z tych wyników, zgodna z pozostałymi, odbiega tak znacznie od średniej  $XS$ .

Niestety niewysoka liczba składników, dla których możliwe było zastosowanie pełnej metody (liczba danych początkowych  $m \geq 10$ ) oraz dodatkowo w pewnych przypadkach niez uzyskanie liczby wybranych wyników  $N \geq 3$  utrudnia wyciągnięcie jednoznacznych wniosków. Można sądzić, że metoda w znacznie większym stopniu wykaże swe zalety i mankamenty przy zastosowaniu do większych zbiorów danych umożliwiających jej pełne wykorzystanie.

### WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych w pracy wyników trudno wnioskować o wyższości którejś ze stosowanych metod, tj. wskazać tę, która ogólnie prowadzi do najlepszych wyników (bardziej zbliżonych do rzeczywistych z jednoczesnym zawężeniem przedziału ufności). Dają one w zdecydowanej większości przypadków porównywalne wartości liczbowe.

Wydaje się, że należy uznać przydatność każdej z omówionych metod opracowywania danych analitycznych. Porównanie wyników atestacji uzyskanych różnymi metodami obróbki danych może, w przypadku znaczących różnic, wskazać na te składniki, co do których należy wątpić w wiarygodność i przydatność podanych wartości atestowanych.

Z przedstawionych rezultatów wynika, że trudno upatrywać recepty na poprawę jakości atestacji w poszukiwaniu coraz nowszych, bardziej rozwiniętych i wyrafinowanych metod obróbki statystycznej wyników analitycznych. Żadna z metod, mimo dążeń w tym kierunku, nie uchroni przed uzyskaniem błędnych wartości, gdy nadesłane dane analityczne będą obciążone dużym błędem systematycznym, czy też bardzo dużym rozrzutem.

Uzyskane rezultaty jeszcze raz potwierdziły, że drogą do podniesienia poziomu jakości programów atestacji jest przede wszystkim podnoszenie jakości i rozwój metod

analitycznych stosowanych do oznaczania poszczególnych składników. Pomocna może być dyskusja nad metodami analitycznymi stosowanymi przez laboratoria uczestniczące w programie na bazie końcowych rezultatów atestacji. W tym celu konieczna jest jednak bardzo szczegółowa informacja, dotycząca stosowanych metod, aby można było doszukać się ewentualnych przyczyn błędów.

### OBJAŚNIENIA OZNACZEŃ I SYMBOLI NIE WYJAŚNIONYCH W TEKŚCIE

- $XL$  – średnia arytmetyczna z danych po zlogarytmowaniu
- $SL$  – odchylenie standardowe dla danych zlogarytmowanych
- $i$  – nr składnika
- $j$  – nr laboratorium
- $m$  – liczba wszystkich danych dla danego pierwiastka (również liczba danych użyta do obliczania wartości atestowanej na ryc. 1 i w tab.)
- $N$  – liczba danych z wybranych laboratoriów
- $SUM$  – aktualna suma wszystkich  $NT$
- $\Sigma$  – całkowita liczba wszystkich danych (dla składników  $om \geq 10$ )
- $A$  – przedział ( $XS - S, XS + S$ )
- $A1$  – przedział ( $XS1 - XS1, XS1 + S1$ ) gdzie  $XS1, S1$  – średnia i odchylenie standardowe dla danych z przedziału  $A$
- $?$  – oznacza wynik wątpliwy i występuje w następujących przypadkach w metodzie WL:
  - a) po medianie ze wszystkich danych dla danego składnika:
    - gdy  $m = 3$  lub 4 i wyniki uzyskane różnymi metodami przez różne laboratoria są w dobrej zgodności ze sobą
    - gdy  $m = 5-9$  lub gdy zostały  $N = 1$  lub 2 wartości z wybranych laboratoriów
  - b) po medianie z wybranych wyników gdy  $N = 3$  lub 4

### L I T E R A T U R A

1. A b b e y S. – Studies in Standard Samples of Silicate Rocks and Minerals 1969–1982. Geol. Surv. Can. 1983 Pap. 83–15.
2. A b b e y S. et al. – FeR-1, FeR-2, FeR-3, FeR-4. Four Canadian Iron-Formation Samples Prepared for Use as Reference Materials. Ibidem, Pap. 83–19.
3. D e m p i r J. – Naucznyje osnovy razrabotki i primienienija standartnyh obrazcow gornych porod i minieralnogo syria. INS, Kutna Hora 1978.
4. F a i r b a i r n H.W. et al. – A Cooperative Investigations of Precision and Accuracy in Che-



- mical, Spectrochemical and Modal Analysis of Silicate Rocks. US Geol. Surv. Bull. 1951 no.980.
5. Gosudarstwiennyj Komitet SSSR po Standartam. Mietodiczeskije ukazanija. Poriadok prowadienija miezlaboratornego attiestacjonnoho analiza i ustanawlenija osnovnych mietrologiczeskich charakteristik gosudarstwiennykh standartnykh obrazcow sostawa wiestczestw i matieriałow RD 50-270-81. Izd. Standartow Moskwa 1982.
  6. P i e k a r s k i W.I. — Nadieźnost analiza gornych porod. Fakty, problemi, rieszenija. Niedra Moskwa 1985.
  7. S a p o ź n i k o w S.A. et al. — Issledowanije algoritmw ocienki mietrologiczeskich charakteristik standartnykh obrazcow sostawa matieriałow po danym miezlaboratornego analiza. Zawod. Labor. 1985 vol. 51 (9).
  8. S t e v e n s R.E. et al. — Second Report on a Cooperative Investigation of the Composition of Two Silicate Rocks. US Geol. Surv. Bull. 1968 no. 1113.
  9. ST SEW 5363-85. Standartnyj obraziec Ilmienitno-magnietitnoj rudy IHJ.
  10. ST SEW 5364-85. Standartnyj obraziec Anortozita AnK.
  11. Z e l t F., S c h e u t z o v R. — O riezultatach 20-letniego sotrudniczestwa stran czlenow SEV w oblasti sosdanija standartnykh obrazcow gornych porod i twierdogo minieralnogo syria. Referat wygłoszony na Pos. Specjalistów Stałej Komisji ds. Geologii RWPG. Neubruck 1985.

## S U M M A R Y

Analytical data for two standard reference samples (ilmenite—magnetite ore IMJ and anorthosite AnK) from over 30 laboratories were handled by different schemes of mathematical data processing. Scheme accepted by the Permanent Board of Geology of the Council for Mutual Economic Assistance (CMEA), S. Abbey's "Selected Laboratories" method and Hodges-Lehman's method were applied. Principles of S. Abbey's method were discussed in more detail. Found differences were only in few cases statistically significant, mainly due to broad confidence intervals.

*Translated by the author*

## Р Е З Ю М Е

Аналитические результаты для двух стандартных образцов химического состава (ильменит—магнетитовой руды IMJ и анортозита АнК) со свыше 30 лабораторий были обработаны по разным схемам математической обработки данных. Кроме методики применяемой в Постоянной Комиссии по Геологии СЭВ были использованы тоже: метод „избранных лабораторий" С. Аббею и метод по Ходжесу-Леману. Основы метода по С. Аббею обсуждены более подробно. Наблюдаемые расхождения, только в немногих случаях статистически значимы, главным образом из за широких доверительных интервалов.