

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
(ВИМС)

На правах рукописи

Г.М.МКРТЧЯН

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
(05-340 - технология неорганических веществ)

Москва - 1970

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
(ВИМС)

На правах рукописи

Г.М.МКРТЧЯН

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
(05-340 - технология неорганических веществ)

Москва - 1970

Диссертационная работа выполнена в
Институте геологических наук Академии наук Арм.ССР

Официальные оппоненты:

Профессор, доктор химических наук
В.В.НЕДЛЕР

Кандидат технических наук
Л.Е.БЕРЕНШТЕЙН

Ведущее предприятие:

Центральный научно-исследовательский
геолого-разведочный институт (ЦНИГРИ)
Министерства геологии СССР

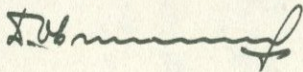
Автореферат разослан " _____ " _____ ноября _____ 1970 г.

Защита диссертации состоится в декабре 1970 г. на
заседании Ученого Совета ВИМСа

Отзывы, заверенные учреждением, просим направлять
в двух экземплярах по адресу:

Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 29.

Ученый секретарь ВИМСа
кандидат геолого-минералогических наук-



(Д.И. ОВЧИННИКОВ)

Статистические метрологические и методологические исследования последних лет показали, что воспроизводимость за короткий промежуток времени (σ_{δ}) как количественного, так и приближенно-количественного спектрального анализа, не является представительной метрологической характеристикой метода. Ее вклад в суммарную погрешность ($\sigma_{\Sigma}^2 = \sigma_{\delta}^2 + \sigma_{\text{С}}^2 + \sigma_{\text{Т}}^2 + \sigma_{\text{Л}}^2$) незначим по сравнению со случайными ошибками, связанными с составом проб ($\sigma_{\text{С}}$), временным фактором ($\sigma_{\text{Т}}$) и межлабораторными расхождениями ($\sigma_{\text{Л}}$).

На современном этапе развития геологической науки снижение уровня $\sigma_{\text{СТА}} = \sqrt{\sigma_{\text{С}}^2 + \sigma_{\text{Т}}^2 + \sigma_{\text{Л}}^2}$ является первоочередной задачей, 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.

Большая величина указанных ошибок метода и неучет их приводит к тому, что геолог часто, не ведая того, изучает не природные закономерности распределения элементов, а погрешности их определения.

К числу факторов, ответственных за появление σ_{δ} , следует отнести нестабильность источника, неоднородность состава проб, макронеднородность фотоэмульсии.

При пользовании данными одной лаборатории основной вклад принадлежит $\sigma_{\text{С}}$ и $\sigma_{\text{Т}}$, причем последняя погрешность для метода приближенно-количественного спектрального анализа в основном определяется временными и субъективными ошибками интерпретации.

При обработке данных нескольких лабораторий наибольший вклад в общую погрешность метода вносит $\sigma_{\text{Л}}$, обусловленная отсутствием взаимно согласованной системы естественных стандартов и централизованной службы контроля.

В общем балансе спектрогеохимических исследований метод приближенно-количественного спектрального анализа (ПСА) занимает одно из ведущих мест, в связи с тем, что по количеству сообщаемой информации и экспрессности он не имеет себе равных. Метод ПСА с большой эффективностью применяется спектральными лабораториями Министерства геологии СССР и НИИ Академии наук, с ежегод-

ным выполнением миллионов элементо-определений, для решения задач геохимического картирования, изучения вопросов магматизма, определения элементов-примесей в минералах, стратиграфического расчленения немых геологических толщ, петрохимической характеристики пород и т.д.

Вместе с тем в последнее время отмечается вполне обоснованное скептическое отношение к возможностям метода, так как практически достигаемая при этом точность определений недостаточна для решения ряда геохимических задач.

Требования геологической практики к чувствительности и точности приближенно-количественных определений растут, и задача дальнейшего совершенствования метода является одной из основных научных проблем в области спектрального анализа.

Для получения практической отдачи оптимизация метода ПСА должна производиться на базе приемов, нашедших широкое распространение в спектральных лабораториях геологических организаций, так как известно, что каждая лаборатория, работающая по своему традиционному методу, дает лучшие результаты, чем по плохо освоенному новому.

Для более полной характеристики метода ПСА исследования по его совершенствованию должны сочетаться с разработкой и оптимизацией количественных приемов анализа и систематическими сопоставлениями обоих методов при решении конкретных геологических задач.

Соответственно вышеизложенному настоящее исследование ставило перед собой следующие цели:

1. Сопоставление различных приемов приближенно-количественного анализа и выбор "базисного" метода ПСА.
2. Оптимизация его основных характеристик.
3. Исследование факторов, определяющих условия анализа в широком представлении и величин их вкладов в общую погрешность метода.
4. Разработка приемов безэтальной корректировки и адаптации аналитических зависимостей при изменении условий анализа.
5. Экспериментальная проверка разработанной методологии учета изменений в условиях анализа.
6. Изучение путей повышения правильности и сопоставимости результатов количественных методов.

7. Применение полученных рекомендаций для усовершенствования конкретных аналитических методик при решении типовых геолого-геохимических задач.

В лаборатории спектрального анализа Института геологических наук АН Арм.ССР, организованной и руководимой автором, полный приближенно-количественный и количественный спектральные методы в течение 14 лет применяются для анализа вещественного состава пород, руд и минералов при решении различных аспектов геохимии, петрологии и минералогии. Обработке накопленного опыта и результатов специально спланированных экспериментов посвящено данное исследование.

Диссертационная работа изложена на 167 страницах машинописного текста и состоит из пяти глав. Результаты экспериментов и расчетные данные представлены в 43 таблицах. Текст диссертации иллюстрируется 50 рисунками.

Изложению экспериментальных наблюдений предшествует литературный обзор (глава первая), в котором критически рассматриваются работы, затрагивающие различные стороны проблемы повышения эффективности спектрального анализа в геологических исследованиях; основное внимание уделено оценке и возможностям повышения точности метода. Подробно рассмотрен вопрос о точности приближенно-количественных методов; обосновывается актуальность настоящего исследования и целесообразность разработки методологии переноса стандартных условий анализа.

Вторая глава содержит сравнительное изучение основных приемов и методов ПСА с целью их оптимизации.

Критический обзор приближенных методов и сопоставление их по отдельным характеристикам позволили обосновать метод М.М.Клеера в качестве "базисного". Изучена возможность и разработаны приемы повышения чувствительности и точности базисного метода.

В третьей главе рассмотрены возможности повышения внутри и межлабораторной воспроизводимости полного спектрального анализа. Исследованы факторы, определяющие понятие "условия анализа", и разработана методология корректировки и адаптации последних в пределах одной лаборатории и в межлабораторном масштабе. Изложена схема моделирования межлабораторного эксперимента по определению точности разработанной методологии переноса условий анализа и приведены результаты эксперимента, проведенного по этой схеме.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований по оптимизации условий и даны общие рекомендации повышения эффективности приближенно-количественного метода. Предлагаются приемы расширения аналитических возможностей фотографической регистрации и интерпретации спектрограмм. Рассмотрены специальные приемы повышения эффективности результатов ПСА, сочетание их с определением приближенного химического состава эффузивных пород по показателю преломления искусственных стекол.

Пятая глава посвящена обсуждению возможностей повышения сопоставимости и правильности количественных спектральных приемов оценки содержаний, помогающих также яснее представить и рекомендовать пути дальнейшего совершенствования приближенных методов.

При планировании экспериментов, представлении полученных результатов и их интерпретации использованы объективные приемы и методы математической статистики.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПРИЕМОМ И МЕТОДОВ ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ОПТИМИЗАЦИИ

С целью оптимизации приближенно-количественного метода на первом этапе работ нами было проведено сравнительное изучение основных вариантов ПСА – спектров сравнения, появления и усиления линий, ступенчатого ослабления интенсивности и инструментального фотометрирования, – и установлено, что метод М.М.Клера, основанный на ступенчатом ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка и позволяющий наиболее просто обеспечить выдачу результатов анализа с необходимой воспроизводимостью для большого числа элементов в широком диапазоне концентраций, одновременно является более универсальным методом и содержит также потенциальную возможность стандартизации и унификации.

Поскольку наиболее существенные ограничения на точность приближенных методов накладывает визуальная интерпретация спектрограмм, проведено экспериментальное дифференцированное изучение коэффициента вариации визуального фотометрирования для различных областей спектра и линий различной интенсивности (табл. I).

Стандартная ошибка визуального фотометрирования метода
М.М.Клера. Спектрограф ИСП-28, фотопластинки СП тип 2

n	Область спектра												$\overline{\sigma}_n$
	2300-2600				2600-2900				2900-3200				
	\bar{S}	N	σ	σ_n	\bar{S}	N	σ	σ_n	\bar{S}	N	σ	σ_n	
1,5-2,5	0,08 0,15	5 4	0,26 0,39	0,32									0,32
2,5-3,5	0,22 0,26 0,40	9 7 9	0,10 0,10 0,23	0,16	0,34 0,52	6 6	0,10 0,14	0,12	0,42	5	0,30		0,30 0,17
3,5-4,5	0,51 0,61 0,70 0,79 0,92	6 9 9 9 4	0,11 0,10 0,21 0,17 0,13	0,15	0,65 0,75 0,99	6 13 10	0,11 0,06 0,15	0,11	0,53	4	0,20		0,20 0,14
4,5-5,5	0,83 1,02 1,08 1,97 1,18 1,14 1,34	4 4 8 9 7 6 7	0,00 0,13 0,11 0,11 0,15 0,14 0,12	0,12	1,11 1,23 1,30 1,35 1,44	8 7 7 8 9	0,10 0,08 0,16 0,22 0,11	0,14	1,06 1,15 1,26 1,34 1,48 1,56	6 11 10 5 14 12	0,00 0,10 0,10 0,33 0,18 0,16		0,16 0,14
5,5-6,5	1,45 1,57 1,67 1,97	7 15 10 7	0,00 0,21 0,10 0,13	0,15	1,52 2,02	5 14	0,00 0,13	0,11	2,05	5	0,14		0,10 0,14
$\overline{\sigma}_\lambda$				0,16				0,12				0,17	
$\sigma_{общ.}$	0,15												

n - число ступеней линии; \bar{S} - среднее почернение линий; N - число линий; σ - стандартная ошибка счета числа ступеней для частной выборки линий, имеющих одинаковое почернение; σ_n - стандартная ошибка для линий, имеющих число ступеней в пределах интервала n ; $\overline{\sigma}_n$ - средняя стандартная ошибка интервала ступеней для всех областей спектра;

$\overline{\sigma}_\lambda$ - средняя стандартная ошибка для всех линий в определённой области спектра; $\sigma_{общ.}$ - средняя стандартная ошибка для линий разной интенсивности (1,5-6,5 ступеней), лежащих в области спектра 2300-3200 Å

Для корреляции визуального и инструментального приемов фотометрирования, при помощи ослабителя М.М.Клера были получены как ступенчато ослабленный спектр для счета ступеней, так и суммарный неослабленный спектр для замера почернений тех же линий микрофотометром. Выбирались линии разной интенсивности, расположенные по спектру в интервале 2300-3500 Å.

Для каждой линии получены две оценки: объективная - почернение (S) и субъективная - визуальная оценка числа ступеней (Π). Все линии, имеющие одинаковые (в пределах ошибки микрофотометра) почернения группировались в отдельные выборки, для каждой из которых определены стандартные ошибки счета числа ступеней (σ).

Средние взвешенные дисперсии σ_{Π} определялись усреднением частных стандартных погрешностей (σ_i) с учетом статистического веса каждой из них и свойства аддитивности дисперсий:

$$\sigma_{\Pi}^2 = \frac{\sum_{i=1}^K f_i \cdot \sigma_i^2}{f},$$

где f_i - число степеней свободы i -ой выборки, K - число суммируемых дисперсий; $f = \sum f_i$.

При помощи критерия Барллета произведена проверка однородности выборочно для некоторых групп дисперсий и показано, что с 5%-ым уровнем значимости гипотеза однородности подтверждается.

Полученные результаты позволяют рекомендовать для анализа оптимальные, с точки зрения точности счета ступеней, область спектра и интенсивности линий. Точность счета числа ступеней вначале растет с увеличением интенсивности линий (σ_{Π} - уменьшается), а затем, начиная с $\Pi = 3,5$ ступеням, становится постоянной ($\sigma_{\Pi} = 0,14$ ступ.). С переходом к области 2600-2900 Å точность также повышается (σ_{λ} - минимальна).

Усреднение всех частных дисперсий дает для ошибки визуального фотометрирования величину $\sigma_{обм} = 0,15$ ступени, что в пересчете на коэффициент вариации определения концентрации

$(V_{виз. фот.} = 2,3 \frac{0,33 \cdot \sigma_{обм} \cdot 100\%}{\bar{b}}$ где \bar{b} - коэффициент самопоглощения) соответствует 16,5%.

Расчеты по способу С.В.Лонциха-Л.Д.Мешалкина с учетом установленной оптимальной точности анализа позволили обосновать целесообразность выдачи результатов по шкале кратности $\sqrt[8]{10}$.

Практика применения метода М.М.Клера показывает, что использование градуировочных графиков одной-двух наиболее чувствительных спектральных линий для определения широкого интервала концентраций, являясь основным достоинством метода, в то же время создает некоторые неудобства и часто служит источником дополнительных погрешностей.

Склонность наиболее чувствительных, резонансных линий к самопоглощению приводит иногда для легко-летучих элементов, особенно при "форсированных" режимах съемки, к значительным ошибкам, достигающим 10-кратной величины. Поэтому использование менее чувствительных линий, выбранных в соответствии с величиной определяемой концентрации, является необходимым условием устранения указанного источника погрешностей.

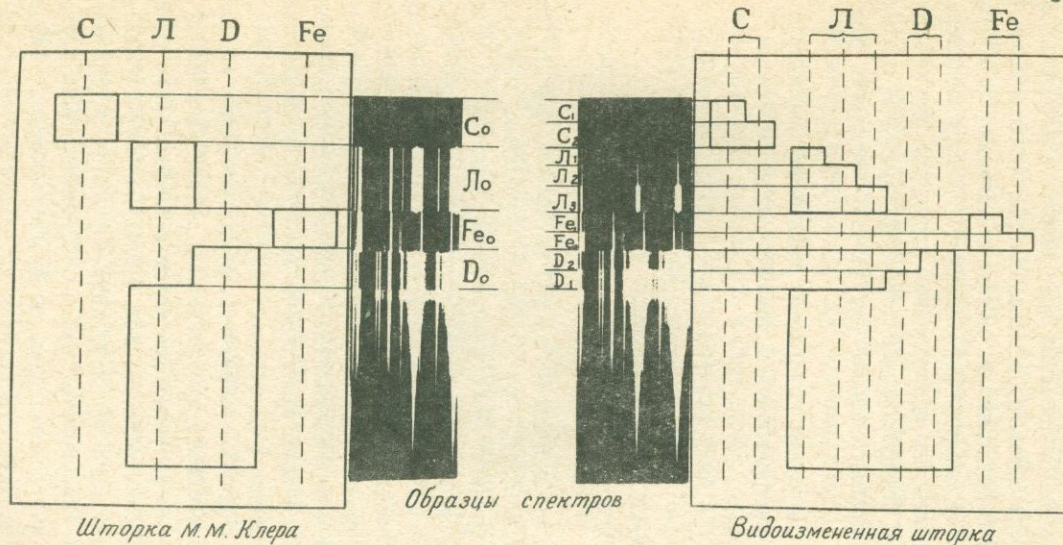
При анализе сложных по составу проб, с многолинейчатым спектром, часто возникает необходимость иметь широкий выбор аналитических линий для исключения ошибок от наложений.

Оценка содержания элемента как среднего результата по 2-3 аналитическим линиям преимущественно с различными спектральными характеристиками снижает ошибку, связанную с изменением условий поступления и возбуждения элементов в источнике света и повышает надежность аналитических данных.

Таким образом, для повышения эффективности интерпретации спектрограмм необходимо иметь для каждого элемента по возможности большее число градуировочных графиков, построенных по разным аналитическим линиям.

С этой целью нами составлены аналитические таблицы, представляющие собой совокупность графиков М.М.Клера для различных линий (табл.2), преимущество которых заключается также и в том, что в них легко может быть зашифрована дополнительная информация о появлении линий, позволяющая выгодно использовать предложенные нами приемы повышения чувствительности анализа при помощи шторки специальной конструкции к ослабителю Клера (рис.1), так как в этом случае появление линий в первой легко-летучей экспозиции или в "окончателном дожиге" часто сопровождается их отсутствием в суммарном, ступенчато-ослабленном спектре, где они маскируются другими линиями или фоном.

Использование комбинированных таблиц с охватом для большинства элементов 10-15 линий вместо рекомендованных градуировочных



Шторка М. М. Клера

Образцы спектров

Видоизмененная шторка

Рис. 1. Шторка к ослабителю М. М. Клера и её измененный вариант.

С - положение щели спектрографа относительно шторки при фотографировании спектра материала электрода; Л - положение щели при фотографировании спектра легколетучей фракции пробы; Д - при фотографировании спектра последних стадий испарения пробы; Fe - при фотографировании реперного спектра железа; $C_0, C_1, C_2, L_0, L_1, L_2, Fe_0, Fe_1, Fe_2, D_0, D_1, D_2$ - спектры, получаемые при положениях щели, обозначенных соответствующими буквами.

графиков по одной-двум линиям, сохраняя достоинства метода, в значительной степени освобождает его от перечисленных выше неудобств и источников погрешностей.

Для обеспечения точности при использовании указанных таблиц были учтены результаты изложенных выше исследований по выбору оптимальной кратности шкалы представления результатов анализа.

Учитывая, что воспроизводимость метода в зависимости от условий анализа и объектов исследования меняется, и соответственно будет меняться метрологически обоснованная дробность шкалы представления результатов, изучена возможность адаптирования составленных аналитических таблиц к выдаче результатов по шкалам различной кратности.

Предлагаемый метод оценки содержания элементов сочетает в себе преимущества метода появления и усиления линий и метода ступенчатого ослабления.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ВНУТРИ- И МЕЖ- ЛАБОРАТОРНОЙ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПОЛНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Проведенный нами анализ причин плохой воспроизводимости результатов методов ПСА показал, что специфика последних, обусловленная трудоемкостью процесса фотографирования спектров большого числа эталонов и составления по ним аналитических зависимостей, практически приводит к сопоставлению при интерпретации спектров проб и эталонов, полученных в разное, иногда отделенное значительным промежутком, время. Неконтролируемые изменения, происшедшие за это время в условиях анализа, как правило, не учитываются (или контролируются лишь частично) и служат источником ошибок, обусловленных временным фактором.

Значительная погрешность возникает при практикуемом иногда механическом переносе графиков или таблиц на другой однотипный спектрограф в той же лаборатории. Еще большая ошибка сопровождается "экспорт" аналитических зависимостей в другую лабораторию.

Существующая двойственность в подходе к вопросу об использовании аналитических зависимостей вместе со стандартными условиями анализа другим интерпретатором, на других приборах, или в других лабораториях, пассивность понятия "подконтрольности" ме-

тогда, при котором констатируется лишь сам факт выхода метода из-под контроля, выдвигают разработку методологии переноса стандартных условий анализа в число первоочередных задач метрологических исследований.

Таким образом, вопрос об улучшении временной и межлабораторной сопоставимости аналитических данных метода ПСА перерастает в более общий вопрос о возможности использования твердых (постоянных) аналитических зависимостей при изменяющихся условиях анализа.

Совокупность факторов, обобщаемых понятием "условия анализа", достаточно велика для одного прибора и аналитика и значительно увеличивается при перенесении "условий" на другую аппаратуру и лабораторию.

Физическая сущность условий проведения спектрального анализа включает в себя фототехнические, оптические и электрические параметры, исследование которых нами проведено в последовательности, соответствующей основным этапам аналитического процесса.

На этапе введения пробы в источник и возбуждения спектра в качестве основного фактора нами выделено изменение температурных условий возбуждения спектра, поскольку остальные факторы, подверженные, как правило, незначительным случайным колебаниям, можно без труда поддерживать весьма стабильными.

Решаемая нами задача - повышение сопоставимости результатов анализа во времени и между лабораториями - исходит из однотипности валового состава и в связи с этим вариации электрических параметров дуговых генераторов и межэлектродного промежутка становятся решающим фактором изменения температурных условий возбуждения спектра.

Оценка величины возможных погрешностей, вносимых рассматриваемым фактором, производилась экспериментально с применением генератора дуги ДГ-2. Спектры одного и того же образца породы фотографировались при экстремальных значениях переменных параметров генератора (разрядного промежутка $h = 0,4-1,2$ мм, силы тока трансформатора $J = 0,1-0,3$ а) и величины дугового промежутка $d = 1,5-5$ мм.

В каждом спектре замерялись почернения следующих "фикспар"

линий: Fe II 2739,55 - Fe I 2737,31 Å; Fe II 2598,37 - Fe I 2912,16 Å; Ti II 3088,00 - Ti I 3199,92 Å и составлялись разности их почернений.

Каждый вариант совокупности параметров контура и межэлектродного промежутка регистрировался двумя спектрами.

Для сопоставления дисперсии, обусловленной рассеянием средних результатов, полученных при разных вариантах режима, с дисперсией, определяемой воспроизводимостью эксперимента, разности почернений "фикспар" подвергались дисперсионному анализу (табл.3).

Как следует из таблицы, различие этих дисперсий оказалось значимым лишь в одном из трех рассматриваемых случаев, а именно для "фикспары" Fe II 2739,55 - Fe I 2737,31 Å. Последнее, по-видимому, можно объяснить максимальным для этой фикспары различием потенциалов возбуждений линий.

Полученное значение $\sigma_{\text{Реш.}} = 0,064$ в расчете на коэффициент вариации определения концентрации составляет 14,7%.

Рассмотренные в эксперименте вариации условий работы генератора и межэлектродного промежутка являются экстремально неблагоприятными, так как стандартность отечественной аппаратуры позволяет точно воспроизводить условия аналитической прописи. Поэтому полученный коэффициент вариации следует рассматривать как верхний предел погрешности - нетипичный для аналитической практики.

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о практическом отсутствии влияния параметров высокочастотного контура генератора ДГ-2 и величины межэлектродного промежутка на относительную интенсивность спектральных линий при анализе геологических образцов.

В ходе дальнейшего исследования, на этапе получения спектра изучен ряд факторов оптического характера.

При замене длительно использованных кварцевых осветительных конденсоров новыми, установлено усиление интенсивности линий - "просветление" оптики - степень которого неодинакова для различных длин волн (рис.2).

Переход от одного спектрографа к другому при сохранении всех других условий постоянными, также приводит к определенным изменениям соотношения интенсивности вдоль спектра, функционально связанным с длиной волны (рис.3).

Результаты дисперсионного анализа погрешностей, обусловленных вариациями режима работы генератора дуги ЛГ-2

№/№ П/П	Характеристики "фикспары"				S_2^2	S_I^2	$F = \frac{S_2^2}{S_I^2}$	$F_{0,05}(f_1, f_2-6)$	Различие дисперсий	$\sigma_{\text{реж.}}$	$\sigma_{\text{восп.}}$
	Эле- мент	Степень иониза- ции	Длина водны в А	Потенци- ал воз- буждения							
1	Fe	П	2739,55	5,5I	10I	19	5,3	3,9	значимо	6,4	4,4
		I	2737,3I	4,64							
2	Fe	П	2598,37	4,82	64	47	I,4	3,9	незначимо	-	6,7
		I	29I2, I6	4,26							
3	Ti	П	3088,03	4,07	25	22	I, I	3,9	незначимо	-	4,8
		I	3I99,92	3,92							

$\sigma_{\text{реж.}}$ - стандартная погрешность, обусловленная изменением параметров режима;

$\sigma_{\text{восп.}}$ - ошибка воспроизводимости эксперимента;

S_2^2 - выборочная дисперсия воспроизводимости; S_2^2 - выборочная суммарная дисперсия;

$$S_2^2 \approx n \cdot \sigma_{\text{реж.}}^2 + \sigma_{\text{восп.}}^2; \quad S_I^2 \approx \sigma_{\text{восп.}}^2.$$

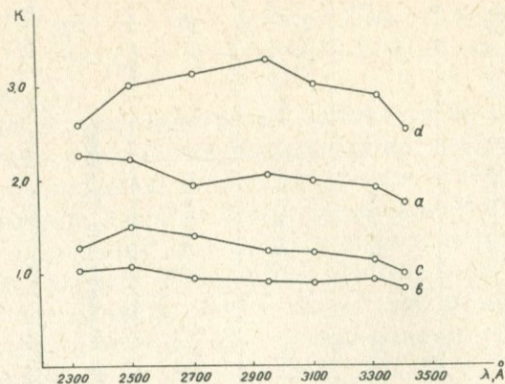


Рис. 2. Просветление оптики спектрографа при замене конденсоров трехлинзовой системы новыми: а-замена первого конденсора (F - 75мм), в-замена конденсора F-150мм, с-конденсора F-275мм, d -замена всех трех конденсоров; K-степень просветления (отношение интенсивностей линий соответственно до и после замены линз).

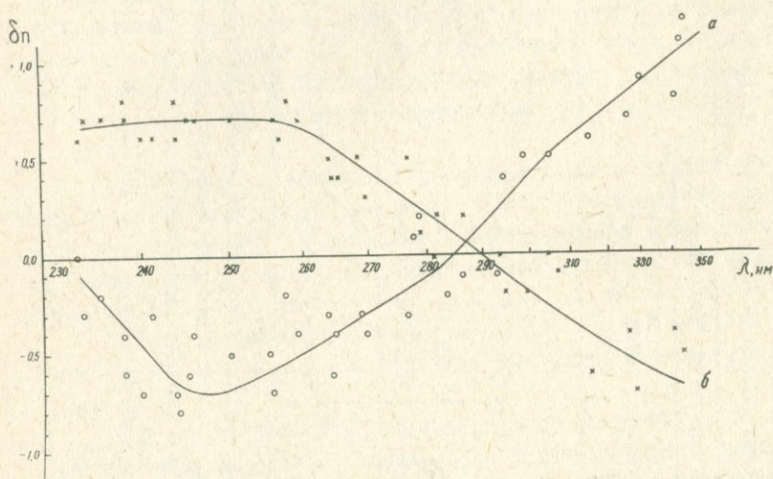


Рис. 3. Графики зависимости приращения логарифмов интенсивности линий (δp) от длины волны (λ):
 а-замена спектрографа ИСП-28 (№ 550086) на ДФС-13 (№ 610037)
 б-замена спектрографа ИСП-30 (№ 630084) на ИСП-28.

Различие плотности напыления одних и тех же ступеней у разных ослабителей Клера, обусловленное техническими трудностями точного воспроизведения закона последовательного ослабления интенсивности, приводит к изменению числа регистрируемых ступеней линий, подчиняющемуся однако определенным закономерностям (рис. 4).

На этапе фотографической регистрации спектра изучены факторы, определяющие условия фото процесса и приводящие к систематическому расхождению результатов, получаемых на разных фотопластинках.

Установлена неоднозначность способов оценки интенсивности линий при помощи номограмм и без них.

Показано преимущество комплексного подхода к оценке логарифма интенсивности линий с учетом пороговой чувствительности и контрастности фотоэмульсий, при котором "приращение" числа ступеней линий (\overline{dn}_λ) в условиях изменения параметров фотообработки практически не зависит от длины волны.

С целью подтверждения результатов проведенных исследований, спектры СО ВНИИСО № 55а (шамота) фотографировались на 10 рабочих спектрограммах и по 30 аналитическим линиям разных элементов изучались зависимости $\overline{dn}_\lambda = f(\lambda)$ для 9 последующих фотопластинок по отношению к первой.

Проверены гипотезы о значимости расхождения между данными отдельных фотопластинок и о постоянстве величины расхождения для аналитических линий различной длины волны.

Значимость систематического расхождения результатов анализа одних и тех же проб, выполненных на разных фотопластинках оценивалась t критерием по формуле:

$$t = \frac{\overline{dn} \cdot \sqrt{N}}{S_{dn}}, \quad \text{где} \quad \overline{dn} = \frac{\sum_{i=1}^N dn_i}{N}$$

среднее "смещение" логарифмов интенсивностей для N линий; S_{dn}^2 - дисперсия разностей числа ступеней (dn_i):

$$S_{dn}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (dn_i)^2 - (\overline{dn})^2 \cdot N}{2(N-1)};$$

Для проверки гипотезы о постоянстве смещения \overline{dn}_λ применена статистика линейных связей с определением параметров графика способом наименьших квадратов.

В таблице 4 приведены статистические параметры результатов проверки гипотез. Значимость \overline{dn}_λ с 95% доверительной вероятностью подтверждается для 8 из 9-ти изученных фотопластинок. Ве-

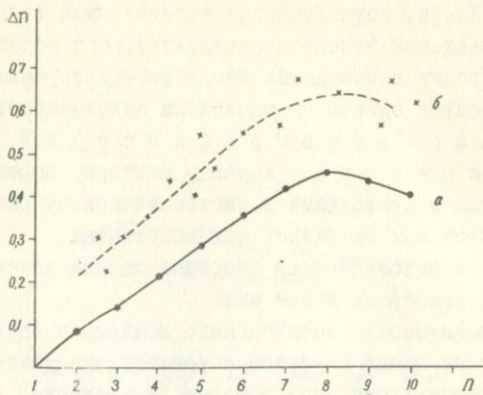


Рис. 4. Зависимость разности числа ступеней (Δn) одних и тех же линий при замене I-го ослабителя на П-ой от числа ступеней (n) при I-ом ослабителе:
 а-теоретическая зависимость (по паспортным данным),
 б-экспериментальная кривая.

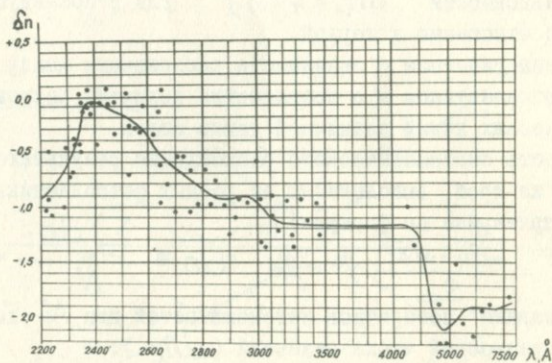


Рис. 5. Вариационная переходная кривая $\delta n = f(\lambda)$:
 δn - поправка на число ступеней линий базисных таблиц для учета второй категории изменений в условиях анализа; λ - длина волны.

Т а б л и ц а 4

Результаты экспериментальной проверки гипотез о значимости расхождения между данными отдельных фотопластинок и о постоянстве величины расхождения для аналитических линий различной длины волны

№ № фотопластинок Статистические параметры	2	3	4	5	6	7	8	9	10
\bar{dn}	+0,60	+0,41	+0,30	+0,35	+0,40	+0,34	-0,03	-0,05	-0,18
S_{dn}	0,25	0,14	0,10	0,12	0,12	0,13	0,18	0,13	0,15
$t_{\text{эксп.}}$	13,4	16,3	17,3	15,7	17,9	14,6	0,93	2,1	6,5
a	0,62	0,31	0,25	0,26	0,38	0,30	0,05	-0,06	-0,23
$B = \operatorname{tg} \alpha$	-0,0003	0,0018	0,0008	0,0015	0,0005	0,0008	-0,0014	0,0002	0,0009
α	1,0 (179°59)	6,0	3,0	5,0	2,0	3,0	5,0 (179°55)	1,0	3,0

\bar{dn} - среднее отклонение; S_{dn} - среднее квадратичное отклонение dn ;
 $t_{\text{эксп.}}$ - экспериментальное значение критерия Стьюдента; $t_{5\%}(29) = 1,70$ - табличное значение;
 a и B - коэффициенты регрессии, α - угол наклона графика $dn = f(\lambda)$.

личина углов наклона графиков, исчисляемая минутами, и близость коэффициента регрессии "а" среднему арифметическому значению \bar{D}_{λ} практически доказывают равномерность изменения интенсивностей линий в спектре под влиянием факторов, обусловленных нестабильностью кинетики фотопроцесса.

Специально спланированным экспериментом изучены субъективные и временные погрешности. эта па визуальной интерпретации спектрограмм (табл.5,6). Для подавляющего большинства случаев с 95% доверительной вероятностью доказана значимость расхождения между данными интерпретации одних и тех же линий разными аналитиками и одним аналитиком в разное время.

Проведенные исследования позволили все факторы, определяющие аналитические условия метода ступенчатого ослабления, по характеру их воздействия на спектр подразделить на четыре категории:

1. Общее равномерное усиление или ослабление интенсивности всех областей спектра. К причинам, вызывающим подобные явления, относятся изменение фототехнических условий, субъективные и временные ошибки интерпретации и т.д.

2. Неравномерное изменение интенсивности спектра определяется, в основном, сортом и "свежестью" кварца осветительных линз, призмы и объективов спектрографа, спектральной чувствительностью фотопластинок, профилем штрихов дифракционных решеток.

3. Изменение интенсивности линий, функционально связанное с величиной самой интенсивности, наблюдается при замене платиновых ослабителей ввиду различия в их заводской градуировке.

4. Изменение относительной интенсивности линий разной степени ионизации, вызываемое в основном изменением температуры дуги при вариациях параметров высокочастотного контура дугового генератора и межэлектродного промежутка.

Суммарное действие указанных изменений интенсивности спектра приводит к м и г р а ц и и градуировочного графика - изменению его положения и угла наклона, учет и корректировка которых является, в конечном счете, основной задачей методологии переноса условий анализа.

Установленная выше незначимость влияния режима работы генератора дуги на относительную интенсивность линий разной степени

Оценка значимости субъективных и временных ошибок
визуальной интерпретации спектрограмм

Т а б л и ц а 5

Субъективные ошибки

Статистические параметры	Интерпретаторы	Субъективные ошибки				
		I-II	I-III	I-IV	I-V	I-VI
$\bar{\Delta n}$		-0,08	+0,57	+0,30	+0,04	+0,32
$\sigma_{\Delta n}$		0,18	0,27	0,23	0,21	0,20
t	эксп.	2,9	14,2	8,8	1,3	10,6
V	суб.	17,1	25,6	21,8	19,4	19,2

Т а б л и ц а 6

Временные ошибки

Статистические параметры	Интерпретаторы	Временные ошибки					
		I	II	III	IV	V	VI
$\bar{\Delta n}$		-0,089	-0,042	-0,19	+0,096	-0,06	+0,27
$\sigma_{\Delta n}$		0,12	0,16	0,21	0,19	0,19	0,24
t	эксп.	4,9	1,6	6,0	3,5	2,1	7,7
V	врем.	11,4	15,2	20,0	18,1	18,1	22,8

$\bar{\Delta n}$ - среднее отклонение в оценке числа ступеней линий
в долях ступени;

$\sigma_{\Delta n}$ - среднеквадратичное отклонение в долях ступени;

t - экспериментальное значение критерия Стьюдента;

$t_{0,05(44)}$ - табличное значение для 5% уровня значимости;

$V_{\text{суб.}}$ и $V_{\text{врем.}}$ - коэффициенты вариации.

ионизации ограничивает корректировку градуировочных графиков учетом первых трех категорий изменений в спектре.

Изученное влияние изменений в условиях анализа на спектр стандарта ВНИИСО (№ 55а, Шамот), а также установленная возможность дифференцирования этих изменений по характеру их воздействия на спектр использованы нами для обратного процесса - учета и корректировки отклонений от "нормальных условий" анализа по спектру одного контрольного образца - стандарта фиксатора условий анализа (СФУА), который, не участвуя непосредственно в составлении аналитических зависимостей, в то же время должен подерживать их в состоянии "первоначальной правильности".

В результате проведенных исследований показано, что выбор СФУА произволен при соблюдении некоторых условий:

Широкая распространенность и доступность его приобретения каждой лабораторией; воспроизводимое испарение в дуге; достаточное число линий, расположенных по всему спектру в области 2200-7600 А; гомогенность, однородность гранулометрического и химического состава; негигроскопичность.

Точное знание установленных содержаний в нем макро- и микрокомпонентов необязательно, так как для всех операций по корректировке представляет интерес лишь интенсивность его линий, а не содержание элементов.

В качестве контрольного образца нами выбран упомянутый выше стандарт ВНИИСО (Шамот, расфасовка 1957 г.). Окончательное решение вопроса о принятии, например, шамота в качестве межлабораторного СФУА требует дополнительных исследований однородности распределения составляющих его элементов в отдельных расфасовках по разработанной нами методике (глава У).

В спектре СФУА подобрана наиболее стабильная совокупность линий, охватывающая аналитический участок спектра. Выбор элементов, линии которых использованы в качестве "контрольных", проведен с учетом их природной гомогенности распределения.

Интенсивности этих линий, усредненные по 10 контрольным спектрам стандарта, сведены в таблицу. Условия анализа, при которых получены контрольные спектрограммы, принимаются за "нормальные".

Все последующие спектрограммы приводятся к "нормальным условиям" внесением поправки dI , корректирующей первую категорию изменений интенсивности спектра.

Поправка dn определяется по формуле:

$$dn = \frac{\sum_{i=1}^K (n_i' - n_i'')}{K}$$

усреднением разностей числа ступеней "К" контрольных линий при нормальных условиях (n_i') и на данной фотопластинке (n_i''). При этом замеряются не все контрольные линии, а 5-7 экспериментально подобранных, наиболее стабильных из них.

Выбор линий, обеспечивающих минимальный разброс интенсивностей, произведен на основании сопоставления воспроизводимости последних по 10-ти параллельным спектрам СО ВНИИСО № 55а. Наибольшая стабильность установлена для почернений линий железа:

$\sigma_{FeI} = 0,038$; $\sigma_{FeII} = 0,036$. Стандартные погрешности почернений линий других элементов располагаются в следующей последовательности: Mg ($\sigma_I = 0,042$), Ca ($\sigma_{II} = 0,043$), Cr ($\sigma_{II} = 0,043$), Al ($\sigma_I = 0,045$), Si ($\sigma_I = 0,048$). Невысокая воспроизводимость почернений линий наблюдается для Ti ($\sigma_I = 0,075$; $\sigma_{II} = 0,086$); Zr ($\sigma_{II} = 0,11$) и Ga ($\sigma_I = 0,14$).

Корректировка аналитических зависимостей на вторую категорию изменений в спектре производится (при изменении условий анализа, обусловленном длительной эксплуатацией прибора, заменой отдельных узлов аппаратуры, а также использованием градуировочных графиков на другом спектрографе) замером числа ступеней всех контрольных линий и построением переходных вариационных кривых $\delta n = f(\lambda)$ по разностям полученных и "нормальных" интенсивностей (рис.5).

При замене ослабителя для учета третьей категории изменений интенсивности спектра в аналитические зависимости вносятся поправки ($\Delta\Pi$), определяемые по соответствующим графикам, выражающим связь $\Delta\Pi$ с числом ступеней линии Π (рис.6).

Экспериментальная проверка изложенных исследований возможности точного учета изменений в условиях анализа была проведена нами для наиболее общего случая при замене всей спектральной установки в целом (рис.7).

Этим экспериментом, выполненным в одной лаборатории, осуществлено моделирование межлабораторного переноса условий анализа.

Оценка надежности методологии переноса проведена на примере никеля путем определения систематических расхождений между

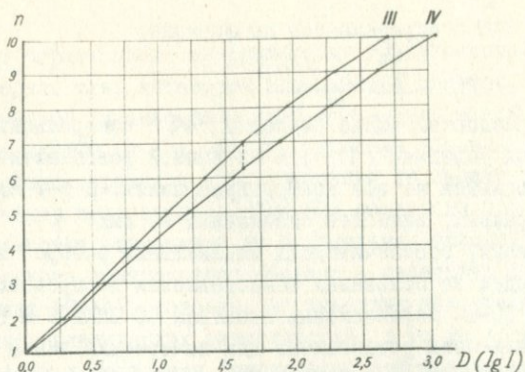


Рис. 6а. Графики зависимости числа ступеней спектральной линии от логарифма её интенсивности, построенные по паспортным данным плотности напыления (\perp) ступеней базисного (III) и нового (IV) ослабителей.

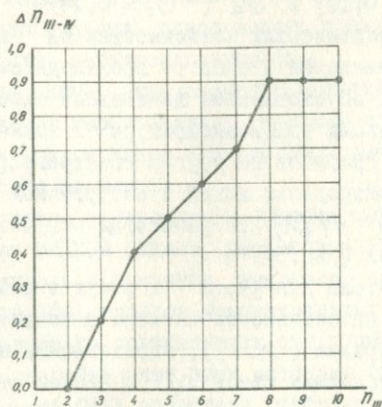
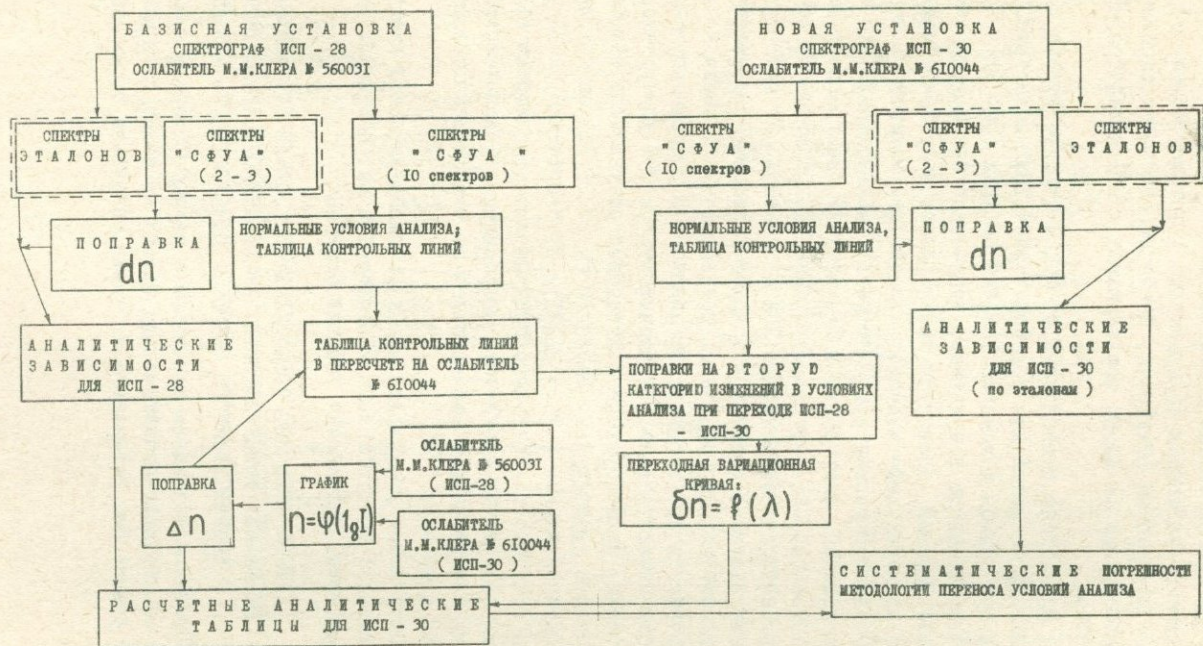


Рис. 6б. Зависимость величины поправки ($\Delta \Pi$), для корректировки третьей категории изменений интенсивности спектра, от числа ступеней линии при переходе от III-го ослабителя к IV-му.

СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ПЕРЕНОСА СТАНДАРТНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ



Примечание: спектры, обведенные пунктиром, фотографир уветя на одной и той же фотопластинке.

Рис. 7

данными расчетных и эталонных аналитических таблиц новой установки. Для семи из одиннадцати исследованных аналитических линий с 99% доверительной вероятностью установлена незначимость систематических ошибок по сравнению с погрешностями, обусловленными случайными факторами. Незначимость общей систематической ошибки для II линий подтверждена с 95% доверительной вероятностью.

В результате проведенных исследований предложена последовательность операций для получения расчетных аналитических таблиц при полном изменении условий анализа (рис.8).

Положительные результаты, полученные при моделировании переноса условий, позволили спланировать и провести межлабораторную проверку действенности методологии переноса.

По экспериментальному материалу, включающему II2O элемент-определений, полученных в 3-х ведущих спектральных лабораториях Армянской ССР, проведено сравнительное изучение обычного и усовершенствованного методов ПСА и показано: 1) уменьшение абсолютных значений временных и межлабораторных систематических расхождений данных анализа и, соответственно, снижение критерия их значимости при переходе от обычного к усовершенствованным способам интерпретации; 2) значимость (с 95% доверительной вероятностью) межлабораторной дисперсии результатов обычного способа оценки (коэффициент вариации $V = 28,7\%$) по сравнению с усовершенствованным ($V = 22,7\%$); 3) отсутствие (с 5% уровнем значимости) систематического отличия межлабораторных величин средних содержаний элементов, полученных при использовании стандартных аналитических зависимостей от результатов эталонного способа оценки.

Полученные результаты могут рассматриваться в качестве доказательства действенности и надежности разработанной методологии переноса стандартных условий анализа.

ОБОСНОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРИЕМОВ И ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Проблема повышения временной и межлабораторной сопоставимости спектрально-аналитических данных не может быть достаточно полно решена без детального изучения специфики различных аспек-

С Х Е М А
 последовательности операций по корректировке стандартных аналитических таблиц
 при полном изменении условий анализа

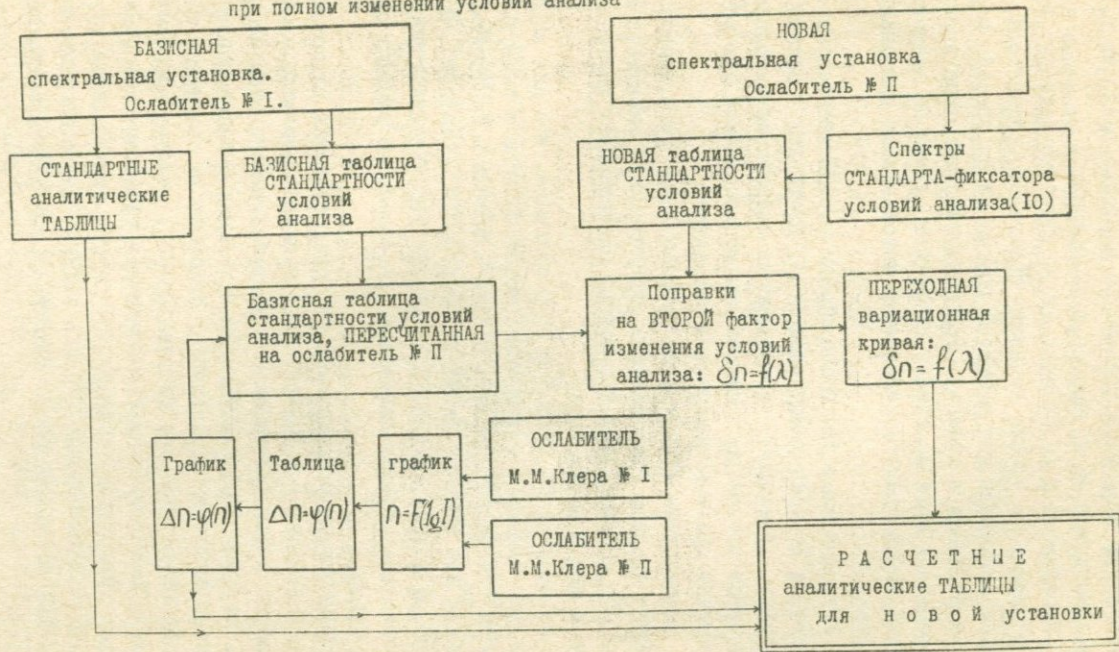


Рис. 8

тов метода. В связи с этим в работе значительное место отведено исследованию возможных источников несогласованности данных и даны рекомендации по их оценке и устранению.

Предложены и обоснованы статистические критерии гомогенности образцов на уровне точности аналитического метода, которые следует применять при оценке и рекомендации способа подготовки проб и эталонов к анализу. Рекомендуемая методика определения однородности проб по объему позволяет судить об аналитической и геохимической представительности используемых для анализа навесок (табл.7).

Установленная для концентрации 0,003% гетерогенность распределения эталонируемых элементов, введенных в основу в виде минералов, доказывает необходимость использования природных стандартов в спектрогеохимических исследованиях при установлении нижней границы содержания элементов.

Исследованы возможности использования результатов дисперсионного анализа гомогенности распределения элементов в качестве одного из критериев при выборе оптимального внутреннего стандарта и его концентрации.

На примере СО ВНИИСО № 25-б показано, что для определения элементов-примесей в магнетите использование в качестве внутреннего стандарта элемента основы - железа предпочтительнее введения для этих же целей в буфер 0,01% Sc (табл.8). Последнее однако не исключает целесообразности использования скандия в качестве внутреннего стандарта при его более высоких содержаниях в буфере.

Обнаруженную гетерогенность распределения внутреннего стандарта (0,01% Sc) в буфере, определяемых элементов и внутреннего стандарта в рабочей смеси и экспериментально установленный факт, что при определении меди в породах использование внутренних стандартов не обнаруживает большего по сравнению с буфером нивелирования валового состава (рис.9), следует рассматривать в качестве дополнительного обоснования эффективности экспрессных методов ПСА. Таким образом, результаты исследования путей оптимизации количественных приемов анализа при сопоставлении с методом ПСА позволили более объективно оценить преимущества последнего.

В связи с тем, что при спектрогеохимических исследованиях в основном преобладает фотографическая регистрация спектра, в работе значительное место уделено изучению свойств эмульсий фото-

Т а б л и ц а 7

Результаты дисперсионного анализа однородности распределения скандия в буфере и элементов группы железа в магнетите.

Изучаемый критерий—абсолютное почернение спектральных линий

Элемент	Линия, Å	$f_{\text{экспер.}}$	$\sigma_{\text{воспр.}}$	$\sigma_{\text{неодн.}}$
Скандий	I 3273,6	4,15	7,9	9,9
	П 2552,4	6,54	4,9	8,1
Железо	I 3014,2	2,07	7,1	5,2
	П 2692,8	1,92	7,4	5,0
Титан	П 2764,8	2,4	4,8	4,0
Ванадий	П 2683,1	5,5	4,7	7,3
Хром	I 3015,2	1,3	8,2	3,4
Марганец	I 3044,6	1,3	8,6	3,3
Кобальт	I 3044,0	1,3	4,9	3,0
Никель	I 2992,6	5,0	4,8	10,0

Т а б л и ц а 8

Нивелирование гетерогенности распределения элементов при использовании скандия и железа в качестве внутренних стандартов.

Изучаемый критерий—разность почернений спектральных линий

Элемент	Линия, Å	Э л е м е н т с р а в н е н и я					
		Скандий			Железо		
		$f_{\text{эксп.}}$	$\sigma_{\text{в.}}$	$\sigma_{\text{неодн.}}$	$f_{\text{эксп.}}$	$\sigma_{\text{в.}}$	$\sigma_{\text{неодн.}}$
Ti	П 2764,8	17,1	2,2	6,2	1,2	4,5	1,5
V	П 2683,1	3,4	2,9	3,2	1,8	4,6	2,8
Cr	I 3015,2	8,1	4,2	8,0	2,8	2,2	2,0
Mn	I 3044,6	6,3	2,1	3,5	2,0	5,6	3,9
Co	I 3044,0	2,4	8,6	10,1	1,4	6,0	2,7
Ni	I 2992,6	4,1	4,1	5,1	1,7	2,9	1,7

$\sigma_{\text{воспр.}}$ — стандартная погрешность в единицах почернения ($\times 100$);
 $\sigma_{\text{неодн.}}$ — стандартная погрешность, характеризующая гетерогенности
 $f_{\text{эксп.}}$ — критерий Фишера, показывающий значимость гетерогенности по сравнению с ошибкой метода; $F_{0,05} = 2,0$.

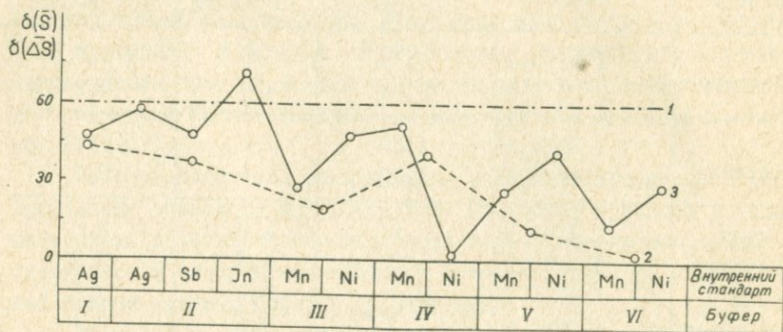


Рис. 9. Уровень разности абсолютных почернений $[\delta(S)]$ линии меди $3273,96 \text{ \AA}$ при одинаковом её содержании (0,005%) в кварце и альбите (1).

Нивелирование разности почернений при смешении минералов с буферами (2) и использовании внутренних стандартов (3).

пластинок.

Разработаны два пути изучения временной трансформации фотометрических свойств фотоэмульсий: активный, при котором проверка гомогенности фотопластинок производится в процессе их применения, и пассивный, — использующий архивный материал лабораторий, при помощи которых исследованы закономерности изменения фотометрических свойств фотопластинок в зависимости от срока их хранения.

Установленная значительная временная трансформация чувствительности фотоэмульсий, закономерно связана с "геометрией" пластинок и требует постоянного внимания интерпретатора, так как в прямой зависимости от гомогенности свойств фотоэмульсии находится эффективность применения методологии корректировки и адаптации аналитических зависимостей.

Обнаруженное специфичное расположение изочувствительных кривых фотоэмульсий повышает также "жесткость" требований к территориальной близости аналитических пар линий при определении их гомологичности в количественном спектральном анализе и является одной из причин различия результатов анализа, получаемых по разным аналитическим линиям.

Установленный характер изменения свойств фотоэмульсий в зависимости от срока хранения фотопластинок позволяет сделать заключение о несостоятельности широко распространенной среди аналитиков тенденции придерживаться одного номера эмульсии с целью уменьшения погрешности, так как это сопряжено с удлинением срока хранения фотопластинок и внесением более существенных, чем от смены номера эмульсии, ошибок.

Разработанные способы контроля однородности фотоэмульсий, а также проведенное изучение изменения контура и интенсивности спектральных линий при смещении их вдоль фотопластинок позволили предложить экспрессный прием регистрации большого числа спектров, ограниченной протяженности, на одной фотопластинке.

В работе рассмотрены возможные пути повышения сопоставимости результатов анализа за счет расширения интервала концентраций, определяемых по одной аналитической линии. В связи с этим разработана методика статистического сопоставления точности различных приемов коррекции отступления свойств фотоэмульсий от уравнения Шварцшильда. Установленная высокая точность экспрессного графического приема преобразования почернений (табл.9) позволила рекомендовать его для широкого использования при спектрогео-

Таблица 9

Статистическое сопоставление приема перехода от почернений к логарифмам интенсивностей линий с графическим приемом преобразования почернений

Аналитический критерий	Статистические параметры распределения	критерий проверки	Участки области недодержек				
			0,0I-0,10	0,1I-0,20	0,2I-0,30	0,3I-0,40	0,4I-0,50
$\lg \frac{I_{100}}{I_{50}}$	σ	$F(f_1, f_2)_{\text{экс.}}$	1,7	4,5 ^{xx/}	3,5 ^{x/}	1,6	1,1
		$F(5\%, f_1, f_2)$	2,3	2,3	2,9	2,9	2,9
	$\lg \frac{I_{100}}{I_{50}}$	$t_{\text{экс.}}$	1,7	0,5	0,0	1,0	1,0
		$t(1\%, f)$	2,8	3,0	3,0	2,8	2,8
		$t(5\%, f)$	2,0	2,2	2,2	2,0	2,0
ΔS Графически исправленное	σ	$F(f_1, f_2)_{\text{экс.}}$	2,0	4,9 ^{xx/}	2,4	1,8	1,0
		$F(5\%, f_1, f_2)$	2,3	2,3	2,9	2,9	2,4
	ΔS	$t_{\text{экс.}}$	0,0	1,3	1,4	2,0	0,7
		$t(1\%, f)$	2,8	3,0	2,8	2,8	2,8
		$t(5\%, f)$	2,0	2,2	2,0	2,0	2,0

$t_{\text{экс.}}$, $t(1\%, f)$ и $t(5\%, f)$ - замеренные и табличные значения критерия Стьюдента для различных уровней значимости;

$F(f_1, f_2)$ и $F(5\%, f_1, f_2)$ - замеренные и табличные значения критерия Фишера.

x/ Дисперсия в области нормальных почернений значимо преобладает над областью недодержек,

xx/ Дисперсия в области недодержек значимо преобладает над областью нормальных почернений.

химических исследованиях.

В связи с тем, что скорость выполнения анализа принадлежит к числу существенных характеристик аналитического метода, исследована возможность повышения эффективности этапа интерпретации спектрограмм использованием принципа перфокарт при поиске и извлечении планшетов атласов спектральных линий. Показано, что помимо обеспечения экспрессности операций в этом случае повышается достоверность данных анализа.

Исследованы принципы индивидуального подхода к выбору аналитического параметра в зависимости от соотношения почернений линии и фона. При определении 5×10^{-5} - $1 \times 10^{-3}\%$ германия с целью повышения чувствительности и воспроизводимости анализа показана целесообразность регистрации пяти интегральных экспозиций (10, 20, 30, 40 и 50 сек.) и использования в качестве оптимального аналитического критерия максимального значения интенсивности линии.

На основании изучения статистического закона распределения почернений аналитических линий элементов группы железа в магнетите установлена возможность повышения воспроизводимости анализа дифференцированным подходом к отдельным результатам при усреднении параллельных анализов. Значимость отрицательной асимметрии кривых распределения позволила предположить и практически обосновать целесообразность усреднения не трех параллельных замеров почернений аналитических линий, а двух максимальных из них.

Результаты проведенных исследований, обеспечивая временную и межлабораторную сопоставимость аналитических данных, на первый план дальнейшего повышения правильности выдвигают проблему идентичности состава проб и эталонов, в процессе решения которой нами синтезирована искусственная фосфорно-кальциевая основа, имитирующая валовой состав апатита, и предложены оптимальная схема эталонирования для РЗЭ и Th.

Правильность определения элементов группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni) в магнетитах обеспечена рациональным комбинированием стандартных образцов ВНИИСО, близких по составу анализируемым пробам.

Количественно изученное влияние валового состава пород и породообразующих минералов на интенсивность спектральных линий меди, использовано при уточнении металлогенической специализации геологических провинций.

Проведенные исследования стабильности условий анализа и закономерностей их изменения под влиянием различных факторов позволили для решения геологических задач, базирующихся на дифференцировании незначительных колебаний в содержании элементов, разработать и усовершенствовать методики количественного определения геохимически связанных элементов $Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Ag, Ge$ в магнетитах, $P39$ и Th в апатитах, элемент-примесей в пиритах, а также меди в горных породах и породообразующих минералах.

Основные положения диссертации и оптимизированные на базе проведенных исследований методики анализа используются в спектральных лабораториях геологических организаций Армянской ССР при решении конкретных геологических задач.

В В О Д Ы

Трудоемкость процесса получения эталонных спектров и составления аналитических зависимостей при использовании спектрального метода (как полного приближенно-количественного, так и группового количественного) в геологической практике приводит к необходимости использования "твердых" графиков (таблиц) и к сопоставлению спектров, полученных на разных фотопластинках, в разное, иногда отдаленное значительным промежутком время, а также к "безэталонному" переносу этих зависимостей на другие приборы и в другие лаборатории. При этом возникают значительные систематические погрешности из-за отсутствия критериев активного контроля стабильности условий анализа и методологии количественного учета изменений аналитических параметров. Частичному решению проблемы обеспечения сопоставимости результатов анализа, как внутри-, так и в межлабораторном масштабе, служат основные итоги данного исследования.

1. Изучены основные факторы, определяющие аналитические условия, связанные с подготовкой образцов к анализу. Статистически обоснованы критерии оценки способа подготовки проб и выбора оптимального внутреннего стандарта.

2. Исследованы условия возбуждения спектра. Дисперсионным анализом оценена величина погрешности ($I4,7\%$), вносимой заменой генератора дуги и экстремально возможными изменениями параметров

его высокочастотного контура, и показана ее незначимость по сравнению с общей ошибкой метода.

3. Установлены закономерности изменения условий получения спектра, обусловленные различием оптики отдельных спектрографов, изменением ее свойств во времени и отсутствием стандартности в плотности напыления ступенчатых ослабителей. Изучены функциональные зависимости, характеризующие связь приращения логарифма интенсивности линий с длиной волны и величиной самой интенсивности.

4. Рассмотрены и рекомендованы пути расширения аналитических возможностей фотографической регистрации спектра:

а) Установлено изменение во времени фотометрических свойств спектральных пластинок и рекомендованы два способа ее характеристики: пассивный, использующий архивный материал лабораторий, и активный, — с проверкой гомогенности пластинок в процессе их применения.

б) Статистической обработкой литературных данных и результатов собственных экспериментов доказана значимость (95-99%) систематического расхождения данных различных фотопластинок, для устранения которого обоснована эффективность комплексного подхода к оценке интенсивности линий с учетом пороговой чувствительности и контрастности фотоэмульсий.

5. Изучены факторы, определяющие эффективность процесса интерпретации спектрограмм:

а) Рассмотрены возможности повышения сопоставимости аналитических данных за счет расширения интервала концентраций, определяемых по одной линии. В связи с этим разработана методика статистического сопоставления различных приемов коррекции отступления свойств фотоэмульсий от уравнения Шварцшильда. Установленная высокая точность экспрессного графического приема преобразования почернений позволила рекомендовать способ для широкого использования при спектрогеохимических исследованиях.

б) Установлена и оценена значимость субъективных и временных погрешностей визуальной интерпретации спектрограмм.

в) На основании изучения статистического характера распределения почернений линий элементов группы железа в магнетитах обоснована необходимость дифференцированного подхода к отдельным результатам при усреднении параллельных анализов.

г) При разработке высокочувствительных методов определения

германия в магнетитах и РЗЭ в апатитах рекомендован индивидуальный подход к выбору аналитического параметра в зависимости от соотношения почернений линии и фона.

6. В результате проведенных исследований произведена классификация основных факторов, определяющих оптическую, электрическую и фототехническую сущность условий анализа, и выделены следующие категории изменений интенсивности спектральных линий: а) равномерное усиление или ослабление всего спектра; б) изменение интенсивности линий, функционально связанное с длиной волны; в) изменение, находящееся в зависимости от величины замеряемой интенсивности; г) относительное изменение интенсивности линий, различающихся по спектральным характеристикам.

7. Проведенное изучение аналитических факторов позволило усовершенствовать выбранный в качестве "базисного" метод М.М.Клера:

а) Оптимизацией условий регистрации спектра, в среднем на один порядок повышена чувствительность метода.

б) Произведена статистическая оценка погрешности визуального фотометрирования ($\sigma = 0,15$ ступени), позволившая оценить предельную точность метода ($V = 16,5\%$) и обосновать выдачу результатов анализа по шкале кратности $\sqrt[8]{10}$.

в) Обоснована эффективность использования предложенных комбинированных аналитических таблиц "появления и ступенчатого усиления линий", повышающих экспрессность, надежность и универсальность метода.

8. На основе оптимизированного метода М.М.Клера разработана методология учета и устранения влияния каждой категории аналитических факторов на результаты анализа, при помощи комплекса приемов, обеспечивающих возможность безэталонного переноса стандартных аналитических зависимостей в другие лаборатории.

Для корректировки равномерного изменения интенсивности спектра и изменения - функционально связанного с длиной волны, исследована эффективность использования специально подобранного образца - "стандарта, фиксатора условий анализа".

9. Моделированием и проведением межлабораторного эксперимента с участием спектральных лабораторий ИГН АН Арм.ССР, УГ СМ Арм.ССР и НИГМИ Мин.ЦМ СССР установлена высокая сходимость межлабораторных средних результатов, полученных по стандартным аналитическим зависимостям со средними данными эталонных способов оценки, а так-

же значимое превышение дисперсии обычного способа интерпретации ($V = 28,7\%$) по сравнению с усовершенствованным ($V = 22,7\%$) и доказана действенность метода "безэталонного" воспроизведения "нормальных" условий анализа.

10. Усовершенствованы методики количественного определения геохимически связанных элементов $Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Ag, Ge$ в магнетитах, РЭЭ и Th в апатитах, элементов-примесей в пиритах, а также меди в породах и породообразующих минералах.

Результаты изучения возможных путей совершенствования отдельных этапов количественного анализа позволили при сопоставлении с приближенно-количественным методом более объективно оценить преимущества последнего.

11. Дальнейшая задача повышения правильности анализа выдвигает проблему обеспечения идентичности состава проб и эталонов. В работе показано, что решение этой проблемы для мономинеральных фракций содержится в самой "методологии переноса условий анализа". Установленная незначимость систематической погрешности методологии по сравнению с ошибкой состава позволяет преодолеть принципиальные трудности отбора природного материала и (обеспечением лабораторий не самими естественными стандартами, а аналитическими зависимостями, построенными по ним) повысить правильность анализа в межлабораторном масштабе.

12. В результате проведенных исследований предложены и обоснованы общие приемы и способы стандартизации и унификации метода ПСА. Все метрологические и методологические исследования возможностей повышения эффективности как приближенно-количественного, так и количественного методов проведены с учетом требований геологической практики и применены к решению конкретных геохимических задач.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались:

1. На Первой Закавказской конференции молодых научных сотрудников геологических Институтов Академий Наук Азербайджанской, Грузинской и Армянской ССР, Ереван, 1959.

2. На Шестом Всесоюзном литологическом совещании, Тбилиси, 1963.

3. На Девятом Совещании работников лабораторий Геологических организаций, Киев, 1965.

4. На Первой научно-технической конференции по Эталонированию, Унификации и Стандартизации методов спектрального анализа, Тбилиси, 1966.

5. На Второй армянской республиканской конференции по спектроскопии, Ереван, 1968.

6. На Всесоюзном симпозиуме по спектральному анализу на малые содержания и следы элементов, Тбилиси, 1969.

Материалы диссертации содержатся в следующих работах из числа опубликованных автором:

1. О содержании примесей в кристаллах пирита различной морфологии (совместно с А.А.Авакяном). Доклады АН Арм.ССР, т.4I, № 2, стр.112-117, 1965.

2. К вопросу о точном воспроизведении условий и повышении правильности полного спектрального анализа геологических материалов (совместно с М.Я.Мартirosяном). В сб.тезисов докладов Первой научно-технической конференции по Эталонированию, Унификации и Стандартизации методов спектрального анализа, стр.48-52, Тбилиси, 1966.

3. К вопросу о германиеносности магнетитов различного происхождения (совместно с А.И.Карапетяном, Р.Л.Мелконяном, О.П. Гукмджяном и С.А.Паланджяном). Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, т.19, № 6, стр.62-73, 1966.

4. Определение приближенного химического состава молодых эффузивных пород Армении по показателю преломления их искусственных стекол (совместно с А.А.Адамян). Записки Арм.отд.ВМО, в.3, Изд.АН Арм.ССР, стр.101-113, Ереван, 1966.

5. О возможности повышения чувствительности полного спектрального анализа минеральных веществ при использовании спектрографа средней дисперсии (совместно с М.Я.Мартirosяном). Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, № 1-2, стр.74-81, 1967.

6. Количественное спектрографическое определение элементов группы железа в магнетитах (совместно с С.Б.Абовяном). Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, № 1-2, стр.125-135, 1968.

7. Прямое количественное спектрографическое определение редкоземельных элементов в апатите (совместно с Л.Б.Саруханян).

Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, № 1-2, стр.136-144, 1968.

8. Распределение акцессорных редкоземельных элементов в апатите (совместно с Л.Б.Саруханян). Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, № 4, стр.16-27, 1968.

9. К методике количественного спектрографического определения элементов группы железа в магнетитах (сообщение второе) (совместно с М.Т.Бояджян). Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, № 3, стр.75-82, 1969.

10. Некоторые особенности распределения элементов-примесей в магнетите Разданского месторождения (совместно с М.Т.Бояджян). Журнал "Геология рудных месторождений", т.11, № 2, стр.77-82, 1969.

11. Влияние химического состава пород на интенсивность спектральных линий меди и пути его устранения (совместно с Р.Л.Мелконяном). Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, № 4, стр.58-69, 1970.

12. Закономерности распределения меди и вопросы металлогенической специализации геосинклинальных магматических формаций Алавердского рудного района (совместно с Р.Л.Мелконяном). Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, № 2, стр.18-30, 1970.

ВФ 03785

Заказ 896

Тираж 250

Подписано к печати 16/XI 1970 г.
Сдано в производство 19/XI 1970 г.
печ. 2,5 л., бумага 60×90^{1/16}

Эчмиадзинская типография Изд. Академии наук Арм. ССР

1263