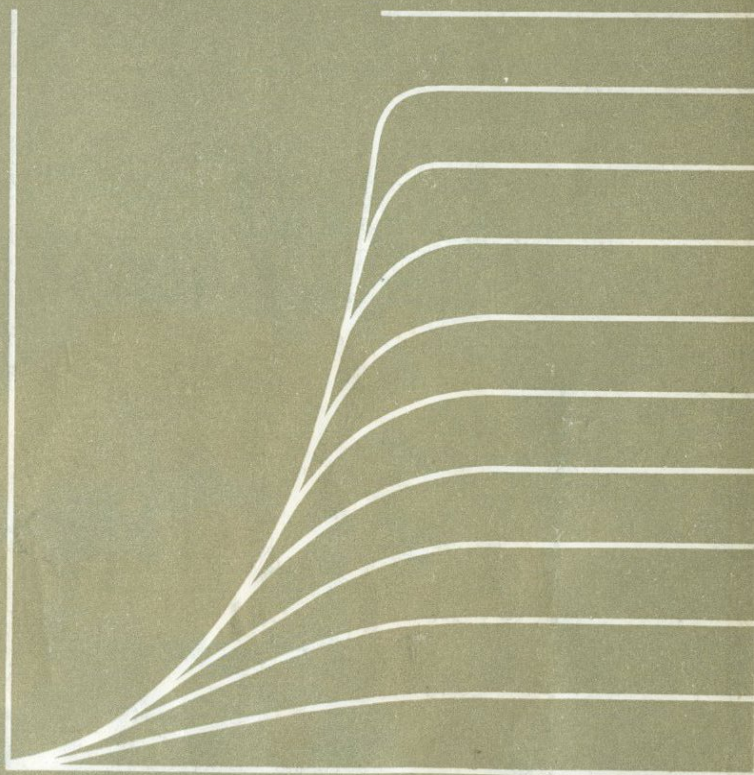


Спектральный
анализ
элементов-
примесей
в горных
породах



Академия наук СССР

Сибирское отделение

Институт геохимии

388

Спектральный
анализ
элементов-
примесей
в горных
породах



Издательство «Наука»
Москва
1972

1-2-2
11-118

В книге рассматриваются вопросы повышения чувствительности и точности спектрального анализа горных пород на элементы-примеси. Рассматриваются способы оценки чувствительности анализа, факторы, влияющие на чувствительность анализа, и возможности ее повышения для конкретных условий анализа. Рассматриваются задачи обоснованного выбора способов контроля качества анализов. В ряде статей излагаются методики спектрального анализа горных пород.

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
Я. Д. РАЙХБАУМ



В сборнике представлены работы спектральных лабораторий Института геохимии СО АН СССР, Иргиредмета и Иркутского государственного университета, связанные с применением эмиссионного спектрального анализа в геохимии.

Геохимические исследования предъявляют все возрастающие требования к методам анализа горных пород и минералов. Для детального изучения закономерностей распределения элементов в земной коре необходима высокая чувствительность и точность определений. Классические приемы спектрального анализа, для которых граница обнаружения большинства элементов лежит в пределах 10^{-4} — $10^{-3}\%$, во многих случаях не удовлетворяют этим требованиям. Развитие и совершенствование приемов спектрального анализа является поэтому актуальной задачей в геохимии и геологии и привлекает внимание работников спектральных лабораторий.

При решении этой задачи большую пользу может оказать применение достаточно обоснованных и стандартных способов оценки границы обнаружения элементов-примесей. Этому вопросу посвящены статьи в первом разделе сборника. В работах этого раздела показано, что оценка границы обнаружения позволяет не только сопоставить различные методики и выбрать в соответствии со стоящей перед аналитиком задачей наиболее пригодную методику; одновременно можно получить информацию о том, в каком направлении следует развивать методические исследования, чтобы достичь требуемой чувствительности определения. Способы оценки и контроля точности определения элементов-примесей рассматриваются во втором разделе сборника.

Особое внимание уделено расчетам точности методик экспрессного массового анализа образцов горных пород. Основные положения и приемы повышения точности и чувствительности спектрального анализа находят свое применение в частных методиках анализа горных пород, описанных в последнем разделе сборника. Некоторые из этих методик характеризуются повышенной чувствительностью и позволяют довести границу обнаружения элементов-примесей до $10^{-5}\%$.

Границы обнаружения элементов-примесей в горных породах

О РАСЧЕТЕ ГРАНИЦЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД

А. И. Кузнецова, Я. Д. Райхбаум

В практике спектрального анализа горных пород часто возникает необходимость в оценке чувствительности определения элементов-примесей, содержания которых близки к кларковым. Нами с этой целью использовался способ «холостого» опыта, основанный на статистической обработке результатов анализа пробы, не содержащей определяемого элемента [1, 2].

Расчет предельной концентрации \underline{c} или границы обнаружения для используемой методики анализа производится по формуле [6]:

$$\lg \underline{c} = \frac{\lg(\bar{x}_{\text{хол}} + 3S_{\text{хол}})}{b} - \frac{\lg a}{b}, \quad (1)$$

где $\bar{x}_{\text{хол}}$ — среднее значение сигнала для «холостого» опыта; $S_{\text{хол}}$ — среднее квадратичное отклонение; a , b — параметры аналитического графика.

Из формулы (1) следует, что увеличение $\bar{x}_{\text{хол}}$, так же как $S_{\text{хол}}$, приводит к возрастанию \underline{c} , т. е. снижению чувствительности; увеличение $\lg a$ — к уменьшению \underline{c} . Наконец, поскольку числитель в выражении (1) является отрицательной величиной, увеличение наклона графика b приводит к уменьшению \underline{c} , т. е. к увеличению чувствительности. Величины a и b находят из градуировочного графика, значения $\bar{x}_{\text{хол}}$ и $S_{\text{хол}}$ — путем обработки данных, полученных при многократном (не менее двадцати параллельных определений) анализе «холостой» пробы. Выбор такой пробы представляет известные затруднения, но во многих случаях достаточно, чтобы в спектре пробы при многократной регистрации не обнаруживались при визуальном просмотре линии определяемых элементов. Более надежные результаты дает метод добавок, позволяющий количественно оценить «остаточные» концентрации элемента в пробе.

Таблица 1

Граница обнаружения элементов в горных породах гранитоидного состава

	Аналитическая линия	Линия элемента сравнения	Аналитический параметр	$\bar{x}_{хол}$	$S_{хол}$	$\frac{x - \bar{x}_{хол}}{\pm 3\sigma_{хол}}$	$lg a$	b	$c \%$	Π	Кларк в породах гранитоидного состава, %
Испарение из канала электрода [4]	Pb 2833,07	Ge 3039,49	$\frac{I_{л+ф} - I_{ф1}}{I_{Ge+ф} - I_{ф2}}$	0,12	0,036	0,228	1,97	0,73	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-3}$
	Sn 3175,02	Ge 3039,49	$\frac{I_{л+ф} - I_{ф1}}{I_{Ge+ф} - I_{ф2}}$	0,04	0,012	0,076	3,05	1	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{-4}$
	Zn 3345,05		$\frac{I_{л+ф} - \bar{I}_{ф}}{\bar{I}_{ф}}$	0,040	0,052	0,196	1,25	0,78	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{-3}$
	Tl 5350,46		$I_{л+ф} - I_{ф}$	0,045	0,25	0,80	4,41	1	$3 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Испарение из канала электрода [5]	Be 2348,6	Co 2380,5	$\frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{Co+ф} - I_{ф}}$	0,095	0,018	0,149	2,58	0,76	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
Испарение из канала электрода Испарение с поверхности вращающегося электрода	W 4294,61		$\frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}}$	0,064	0,028	0,148	2,78	0,93	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	W 4294,61		$\frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}}$	0,005	0,015	0,050	1,46	0,90	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^5$	

Пневматическое введение пробы в разряд [6]	Sn 3175, 02 Pb 2833, 07 Mo 3170, 35 Co 3453, 5 Cr 3014, 91 Sc 3273, 62 Ni 3101, 55 V 3102, 3 Cu 3273, 96 Ba 3071, 58 Sr 3464, 46	Pd 3072, 91	$\frac{I_{\alpha+\phi} - I_{\phi_1}}{I_{\text{Pd}+\phi} - I_{\phi_2}}$	0,041 0,019 0,018 0,005 0,027 0,004 0,045 0,048 0,26 0,020 0,078	0,0091 0,011 0,008 0,04 0,013 0,0093 0,024 0,117 0,117 0,023 0,061 0,0095 0,049	0,038 0,052 0,042 0,125 0,066 0,024 0,117 0,117 0,446 0,048 0,225	2,73 1,89 3,48 4,43 2,06 3,30 2,52 2,53 1,91 0,67 1,50	0,90 0,72 1,04 1,20 0,77 1,17 0,82 0,91 0,65 1 0,93	2,7·10 ⁻⁶ 4,4·10 ⁻⁶ 4,2·10 ⁻⁶ 6,5·10 ⁻⁶ 6,5·10 ⁻⁶ 7,8·10 ⁻⁶ 6,3·10 ⁻⁶ 1,5·10 ⁻⁶ 3,4·10 ⁻⁶ 1·10 ⁻² 5·10 ⁻³	3,7·10 ⁶ 2,3·10 ⁶ 2,4·10 ⁶ 1,5·10 ⁶ 4,5·10 ⁶ 1,3·10 ⁶ 1,6·10 ⁶ 6,7·10 ⁶ 3·10 ⁶ 1·10 ² 2·10 ²	3·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻³ 4·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴ 2,5·10 ⁻³ 3·10 ⁻⁴ 8·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻³ 2·10 ⁻³ 3,3·10 ⁻² 3·10 ⁻²

Оценки границы обнаружения элементов были выполнены для четырех методик, предназначенных для определения примесей в пробах гранитоидного состава [3—6].

При проведении опытов нами были использованы «холостые» пробы: искусственная смесь, по химическому составу близкая к гранитам, естественный гранит и кварц. Искусственная смесь, служившая для оценки границы обнаружения элементов в методике [4], была приготовлена из чистых окислов и прокалена при 800°С. Аналитические графики, построенные по стандартам на основе этой смеси, совпали с графиками по стандартам на естественном граните. При определении группы элементов методом пневматического введения пробы в разряд [5] «холостой» пробой служил чистый кварц. Аналитические графики, построенные с помощью стандартов, приготовленных на основе этого кварца и гранита, практически не отличались, и условия фотометрирования спектров в обоих случаях были одинаковы.

Естественный гранит использовался в качестве «холостой» пробы для оценки границы обнаружения бериллия [4] и вольфрама.

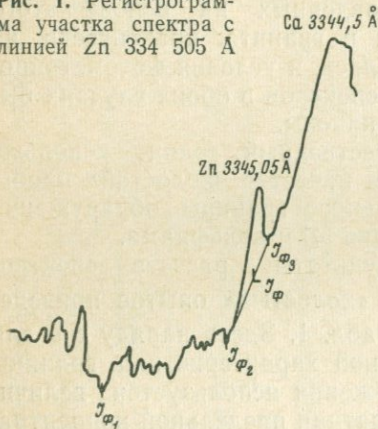
Результаты расчета спектрограмм «холостых» опытов приведены в табл. 1. Здесь наряду с c для численной характеристики границы обнаружения используется величина, обратная предельной концентрации $\Pi = 100/c$, причем концентрация выражается в процентах. Сравнение достигаемых границ обнаружения с кларками определяемых элементов показывает, что используемые в лаборатории методики обеспечивают чувствительность анализа, достаточную для решения многих геохимических задач.

Методика, основанная на пневматическом введении порошков в разряд [5], характеризуется сравнительно высокой чувствительностью определения большинства элементов-примесей. Сопоставление с методикой, основанной на испарении проб из канала электрода, позволяет сделать вывод, что эта чувствительность в основном определяется малой интенсивностью фона ($\bar{x}_{хол}$) и хорошей воспроизводимостью ($S_{хол}$). Сравнительно низкая чувствительность в этом случае отмечается для Sr и Ba. Как следует из таблицы, это объясняется малой интенсивностью используемых аналитических линий. Для молибдена эта величина значительно больше, и при практически одинаковых \bar{x} и b чувствительность определений возрастает почти на три порядка.

Значения $lg a$ и b для кобальта велики, но чувствительность ограничивается повышенным значением $\bar{x}_{хол}$. Различие в чувствительности для никеля и ванадия определяется в основном наклоном аналитического графика, так как значения \bar{x} и $lg a$ для них одинаковы. Чувствительность определения меди ограничивается остаточным загрязнением медью угольных электродов и угольного порошка, которым разбавляются пробы. Это проявляется в малом наклоне графика и в высоком значении $\bar{x}_{хол}$.

При определении вольфрама в гранитоидах попытка повысить чувствительность за счет испарения проб с поверхности вращающегося электрода не дала результатов, вследствие падения интенсивности линии ($lg a$). При определении цинка по методике, основанной на испарении из канала [3], фотометрирование линии Zn 3345,05 Å усложняется благодаря присутствию близко расположенной интенсивной линии Ca 3344,5 Å. Как видно из результатов, приводимых в табл. 2, более точный учет фона в этом случае приводит к повышению чувствительности примерно в два раза. Лучшие результаты дает усреднение интенсивности фона, измеренного с обеих сторон от линии (см. график).

Рис. 1. Регистрограмма участка спектра с линией Zn 334 505 Å



Рассмотренные примеры показывают, что способ «холодного» опыта не только позволяет определять границу обнаружения элементов для той или иной методики, но и дает возможность выявлять основные факторы, ограничивающие чувствительность анализа.

На его основе можно делать выводы по дальнейшему совершенствованию методик анализа.

Таблица 2

Влияние способа учета фона на чувствительность определения цинка

Аналитический параметр	$\bar{x}_{\text{хол}}$	$S_{\text{хол}}$	\bar{x}	$\sigma \cdot 10^4$ %	$\Pi \cdot 10^{-5}$	Параметры графика $\lg a$ b	
$x_1 = \frac{I_{Zn+\phi} - I_{\phi_1}}{I_{\phi_1}}$	0,31	0,15	0,75	47	2	0,92	0,45
$x_2 = \frac{I_{Zn+\phi} - I_{\phi_2}}{I_{\phi_1}}$	0,17	0,07	0,39	32	3	1,25	0,66
$x_3 = \frac{I_{Zn+\phi} - \bar{I}_{\phi}}{\bar{I}_{\phi}}$	0,04	0,05	0,20	26	4	1,25	0,75

Литература

1. H. Kaiser. Zr. anal. chem., 209, 1, 1965.
2. H. Kaiser. Zr. anal. chem., 210, 1965.
3. В. А. Легейдо, Э. А. Огнева, А. И. Кузнецова. Наст. сборник, стр. 24.
4. Л. Л. Петров. Наст. сборник, стр. 87.
5. А. Д. Глазунова. Наст. сборник, стр. 30.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ОТ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ЭЛЕМЕНТА

И. А. Кринберг

Теоретическая оценка предела чувствительности представляет несомненный интерес для практики эмиссионного спектрального анализа, так как позволяет решать вопрос о целесообразности проведения дальнейших методических работ по повышению чувствительности определения того или иного элемента. Для дугового разряда и разряда в полном катоде такая оценка проведена С. Л. Мандельштамом и В. В. Недлером [1], которые для предельной определяемой концентрации в случае дугового источника возбуждения получили $C_{\text{п}} \approx 10^{-9}\%$. Сравнение с положением, существующим на практике, показывает, что, во-первых, даже для наилучших методик предел обнаружения $C_{\text{п}}$ на два-три порядка выше указанной величины, и, во-вторых, чувствительность определения различных элементов явно неодинакова. Задачей настоящей работы является выяснение зависимости чувствительности от индивидуальных свойств определяемого элемента; вопрос о причинах расхождения между значениями теоретического и практического предела чувствительности не затрагивается. Первая попытка в этом направлении сделана А. Н. Зайделем

и др. [2], которые показали, что величина $1/C_{\Pi}$, которую можно интерпретировать как «чувствительность» для любого источника возбуждения в грубом приближении подчиняется условию

$$\frac{1}{C_{\Pi}} \sim \frac{1}{M\sqrt{N_{\lambda}}}, \quad (1)$$

где M — атомный вес, N_{λ} — число линий в спектре данного элемента. В настоящей работе зависимость чувствительности от свойств элемента исследуется для конкретного источника возбуждения — дугового разряда в воздухе, что позволяет полнее учесть влияние различных свойств элемента и дать более точную оценку чувствительности, чем это возможно с помощью соотношения (1).

При оценке чувствительности $1/C_{\Pi}$ в случае произвольного приемника излучения можно, очевидно, считать, что мы в состоянии обнаружить присутствие элемента в анализируемой пробе, если энергия излучения E спектральной линии, по которой проводится анализ, удовлетворяет условию [3]:

$$E \geq E_{\min} = \alpha \sigma_E, \quad (2)$$

где σ_E — среднеквадратичная погрешность определения энергии излучения данной спектральной линии, обусловленная флуктуациями в источнике и приемнике излучения и несовершенством измерительной техники; α — числовой множитель, который обычно принимают равным от 2 до 10 [1, 3—5]. Величина σ_E зависит от соотношения интенсивностей спектральной линии и близлежащего фона, от временных флуктуаций этих интенсивностей, от используемого приемника излучения и не может быть вычислена теоретически в общем случае. В дальнейшем мы будем считать $\sigma_E = \text{const}$ для всех спектральных линий в дуговом источнике возбуждения, что, конечно, внесет в наши оценки C_{Π} некоторую ошибку. Выражение для энергии излучения спектральной линии нейтрального атома можно записать в виде [2, 3]:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \frac{g_n}{Z_a} AN (1-x) e^{-\frac{E_n}{kT}} t, \quad (3)$$

где c , h , k — скорость света и постоянные Планка и Больцмана, λ и A — длина волны и вероятности перехода для данной спектральной линии, g_n и E_n — статистический вес и энергия возбуждения уровня, $Z_a \approx g_0$ — статистическая сумма атома, приблизительно равная статистическому весу основного уровня, N — суммарная концентрация атомов и ионов данного элемента в дуговой плазме, x — степень ионизации, T — температура плазмы, t — полное время испарения навески пробы m . С помощью уравнения баланса частиц концентрацию N можно представить в виде [6]:

$$N = \gamma \tau n, \quad (4)$$

где n — скорость испарения (атомов в секунду), γ — коэффициент использования (доля атомов, поступающих в зону возбуждения), τ — среднее время пребывания атомов в зоне возбуждения. В случае чисто диффузионного выноса атомов и ионов из зоны возбуждения, время пребывания τ может быть оценено с помощью приближенного соотношения [7]:

$$\tau_d = \frac{R^2}{(2,405)^2 D}, \quad (5)$$

в котором R — радиус зоны возбуждения, D — коэффициент диффузии. Аналогичного выражения для оценки времени пребывания τ в случае выхода атомов и ионов из зоны возбуждения как вследствие диффузии, так и под действием электрического поля, в настоящее время не имеется. Грубую оценку τ для этого общего случая, по-видимому, можно осуществить с помощью эмпирической формулы, установленной Галаном [8], который нашел, что для дугового разряда в воздухе выполняется соотношение

$$N = a 10^{-x} n. \quad (6)$$

Параметр a Галан [8] в первом приближении считает постоянным для всех элементов и приблизительно равным $1/300$, оговариваясь при этом о возможном изменении и уточнении значения a в будущем. Из сопоставления выражений (4) и (6) следует

$$\gamma \tau = a 10^{-x}, \quad (7)$$

откуда для случая, когда степень ионизации атомов мала ($x \rightarrow 0$) и, следовательно, превалирует диффузионный механизм выноса атомов ($\tau = \tau_d$), получаем

$$a = \gamma \tau_d. \quad (8)$$

Тогда время пребывания τ в общем случае (когда $x \neq 0$) на основании (7), (8) определится выражением

$$\tau = \tau_d 10^{-x}, \quad (9)$$

а для энергии излучения спектральной линии, согласно (3), (4), (5), (9) получим

$$E = \frac{hcR^2 g_n A n \tau}{(2,405)^2 g_0 \lambda D} 10^{-x} (1-x) e^{-\frac{E_n}{kT}} \gamma. \quad (10)$$

Входящее в (10) произведение скорости испарения на время испарения равняется полному числу атомов определяемого элемента в пробе, т. е.

$$n \tau = \frac{C m}{100 M} N_A, \quad (11)$$

где C — концентрация элемента в пробе (в вес. %), N_A — число Авогадро. Коэффициент диффузии D определяется, согласно [9], выражением:

$$D = \frac{3}{16 \rho Q} \sqrt{\frac{2 \pi N_A (kT)^3 (M + M_0)}{M M_0}}, \quad (12)$$

где p — давление, Q — сечение соударения атомов определяемого элемента с частицами атмосферного газа, M_0 — атомный вес атмосферного газа. Подставляя значения nt и D из (11), (12) в (10) и объединяя постоянные для всех элементов величины в константу B , получим

$$E = B\gamma\varphi_1\varphi_2\varphi_3C, \quad (13)$$

$$\varphi_1 = \frac{g_n A}{g_0 \lambda}, \quad (14)$$

$$\varphi_2 = \frac{Q}{M} \sqrt{\frac{MM_0}{M+M_0}}, \quad (15)$$

$$\varphi_3 = 10^8 (1-x) 10^{-x} T^{-3/2} e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (16)$$

причем степень ионизации x определяется соотношением:

$$x = 1 - \frac{1}{1 + \frac{4,8 \cdot 10^{15} Z_i}{N_0 Z_a} T^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT}}}, \quad (17)$$

в котором Z_i — статистическая сумма иона, N_e — концентрация электронов в плазме, E_i — энергия ионизации атома. С помощью выражения (13) для предельной чувствительности определений получаем соотношение

$$\frac{1}{C_n} = \frac{B}{E_{\min}} \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \sim \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3, \quad (18)$$

в котором E_{\min} определяется согласно (2), а также принято $\gamma = 1$ (так как при оценке максимальной достижимой чувствительности можно считать, что с помощью различных специальных приемов коэффициент использования γ может быть повышен до величины, близкой к единице).

Как видно из соотношений (14)–(18), предельная чувствительность для любого химического элемента зависит от величины произведения трех факторов φ_1 , φ_2 и φ_3 , величина которых определенным образом связана с некоторыми свойствами атома данного элемента и со свойствами источника возбуждения. Фактор φ_1 определяется спектроскопическими характеристиками используемой спектральной линии атома и не зависит от свойств источника возбуждения. Для наиболее интенсивных линий различных элементов в области 2500–8500 Å $\varphi_1 = 10^4$ – 10^6 (если A — сек⁻¹, λ — Å), т. е. меняется на два порядка. Фактор φ_2 зависит от размеров и массы атома определяемого элемента, а также от этих же свойств частиц газа, в котором находится источник возбуждения. Этот фактор изменяется примерно в пределах одного порядка ($\varphi_2 = 1$ – 10 , если Q — Å²). Наконец, фактор φ_3 зависит от энергий возбуждения и ионизации атома, а также от таких характеристик дугового разряда как температура плаз-

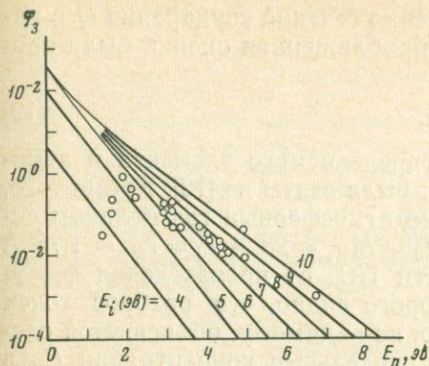


Рис. 1. Зависимость фактора φ_3 от энергии возбуждения и ионизации атома

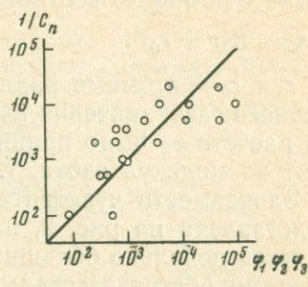


Рис. 2. Зависимость чувствительности $1/C_n$ от величины произведения $\varphi_1\varphi_2\varphi_3$

мы T и концентрация электронов N_e . Так как путем введения в плазму дуги примесей с различными потенциалами ионизации эти параметры дуги можно менять в довольно широких пределах [10] (для дуги в воздухе $T=4000-7000^\circ\text{K}$, $N_e=10^{14}-10^{16}\text{ см}^{-3}$), то для оценки предельной достижимой с помощью дугового разряда чувствительности нами предварительно были вычислены максимальные (в пределах указанного интервала T и N_e) значения величины φ_3 . При этом для упрощения расчетов отношение статистических сумм в выражении (17) было принято равным единице ($Z_i/Z_a=1$), что не внесло заметной ошибки в окончательные результаты. Полученные максимальные значения φ_3 для дугового разряда в воздухе представлены на рис. 1 в виде кривых $\varphi_3(E_n)$ для нескольких значений энергии ионизации E_i . На этом же рисунке точками обозначены значения φ_3 для наиболее чувствительных дуговых линий многих элементов, что дает наглядную картину пределов изменения (примерно два порядка) фактора φ_3 .

Таким образом, пределы изменения произведения $\varphi_1\varphi_2\varphi_3$ могли бы составлять пять порядков. Однако для конкретных химических элементов большая величина одного из факторов обычно частично компенсируется малым значением другого фактора и реальный размах значений произведения $\varphi_1\varphi_2\varphi_3$ составляет лишь три порядка. Примерно такого же различия в чувствительности определения разных элементов и следует ожидать.

Для сопоставления выражения (18) с экспериментом были использованы данные Аренса [11] о пределах определения C_n различных элементов по наиболее интенсивным спектральным линиям в области $2500-8500\text{ \AA}$ в дуге постоянного тока. Значения произведения $\varphi_1\varphi_2\varphi_3$ для этих линий вычислялись по имеющимся литературным данным. При расчете φ_1 использовались значения величин λ , A , g_n и g_0 из работ [12-15]. Необходимые

для вычисления фактора φ_2 значения сечений соударения Q в настоящее время отсутствуют. Их приближенная оценка была проведена с помощью соотношения

$$Q = \pi(r + r_0)^2, \quad (19)$$

где r и r_0 — атомные радиусы определяемого элемента и атмосферного газа, значения которых были взяты из [12]. Кроме того, при расчете φ_2 было принято, что атмосферный газ целиком состоит из молекул азота, т. е. $M_0 = M_{N_2} = 28$ и $r_0 = r_{N_2} = 1,75 \text{ \AA}$ [7]. Зависимость чувствительности $1/C_{\Pi}$ от произведения $\varphi_1\varphi_2\varphi_3$ представлена на рис. 2, из которого видно, что разброс точек является довольно большим. Это, по-видимому, объясняется следующими обстоятельствами: 1) предельные концентрации C_{Π} в работе [11] определены с точностью до множителя 3; 2) при экспериментальном определении C_{Π} условия возбуждения для многих элементов не были оптимальными, вследствие чего фактор φ_3 не достигал своего максимального значения; 3) сечения соударения Q могут быть определены по соотношению (19) лишь с большой ошибкой; 4) значения вероятностей переходов A для многих спектральных линий известны недостаточно точно. Вследствие этого согласие экспериментальных данных с теоретическим выражением (18) можно признать вполне удовлетворительным.

Соотношение (18) не дает возможности вычислять абсолютные значения предельной концентрации C_{Π} (так как не известно значение E_{\min}), однако может быть использовано для оценки перспектив повышения чувствительности определения того или иного элемента по конкретной спектральной линии, что делается следующим образом. Если имеется высокочувствительная методика определения какого-либо элемента A с предельной обнаружимой концентрацией C_{Π}^A , то достижимая (в принципе) с помощью дугового разряда предельная концентрация C_{Π}^B для интересующего нас элемента может быть оценена по формуле

$$C_{\Pi}^B = C_{\Pi}^A \frac{(\varphi_1\varphi_2\varphi_3)_A}{(\varphi_1\varphi_2\varphi_3)_B}, \quad (20)$$

являющейся следствием выражения (18). Пример такого использования соотношения (20) для определения C_{Π} для Pb, Sn, Zn по известному значению C_{Π} для Tl имеется в работе [16].

Литература

1. С. Л. Мандельштам, В. В. Недлер. Опт. и спектр., 1961, 10, № 3, 390.
2. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Физматгиз, 1960.
3. А. Н. Зайдель. Основы спектрального анализа. Изд-во «Наука», 1965.
4. Н. Kaiser. Spectrochim. acta, 1947, 3, N 1, 40.
5. М. П. Бурмистров, В. В. Недлер. Ж. анал. химии, 1965, 20, № 10, 1038.
6. Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова. Ж. прикл. спектр., 1966, 4, № 2, 188.

7. Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых. Изв. высших уч. зав., физика, 1960, № 4, 147.
8. L. de Galan. J. Quant. Spectr. Radiat. Trans., 1965, 5, N 6, 735.
9. Дж. Гиришфельдер, Ч. Кертуисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, 1961.
10. И. А. Кринберг. Ж. прикл. спектр., 1966, 4, № 3, 272.
11. L. H. Ahrens. Wavelength tables of sensitive lines, Cambridge, USA, 1954.
12. К. У. Аллен. Астрофизические величины. ИЛ, 1960.
13. Доклады и сообщения на совещании, посвященном измерению и вычислению сил осцилляторов в спектрах атомов. Л., 1969.
14. Б. В. Львов. Опт. и спектр., 1965, 19, № 4, 507.
15. Физико-химические свойства элементов. Киев, 1965.
16. В. А. Легейдо, А. И. Кузнецова, Э. Я. Огнёва. Наст. сборник., стр. 24.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ, НЕОДИМА И ИТРИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Е. В. Смирнова

388

При геохимических исследованиях в качестве индикатора различных природных процессов часто используются отношения концентраций двух или более химических элементов, в частности, отношение суммарных концентраций редкоземельных элементов цериевой и иттриевой групп. Так как отдельные элементы вносят неодинаковый вклад в эти суммы, то во многих случаях достаточно определить лишь главные составные части сумм, такие как Се, La и Nd для цериевой группы и иттрий для иттриевой. Кроме того, исследование закономерности распределения данных элементов в процессах кристаллизации и дифференциации магм представляет самостоятельный интерес. Изучение геохимии редких земель в настоящее время осложняется отсутствием достаточно экспрессной методики определения малых количеств этих элементов в горных породах и минералах (табл. 1). Химический анализ является весьма сложным и трудоемким процессом, а более простой рентгеноспектральный метод не позволяет

Таблица 1

Пределы обнаружения La, Се, Nd, и Y и их средние содержания
в земной коре

Элемент	Среднее содержание по (А. П. Виноградову)	Количественное определение			Полуколичественное определение		Предлагаемый метод (интервал определений)
		[1]	[2]	[3]	[5]	[6]	
La	0,0018	0,001	—	0,008	0,0003	0,001	0,0005—0,01
Се	0,0045	0,01	—	0,06	0,01	0,01	0,003—0,1
Nd	0,0025	0,005	—	—	0,003	0,003	0,001—0,01
Y	0,0028	0,005	0,001	0,001	0,0001	0,0005	0,0001—0,005

определять небольшие содержания ввиду его малой чувствительности.

Спектральный метод обладает большей чувствительностью, однако, как видно из табл. 1, пределы обнаружения церия и неодима у существующих методик явно недостаточны для анализа кларковых содержаний. Попытки увеличить чувствительность путем добавления к пробе различных веществ, таких как BaCO_3 [1, 2]; KJ [3]; NaCl и CsF [4] не дают заметного результата, и у известных количественных методик [1—3] чувствительность обнаружения приближается, а в некоторых случаях даже ниже данных полуколичественного анализа [5, 6] (см. табл. 1). В связи с этим представляет интерес всесторонняя оценка возможности повышения чувствительности определения редкоземельных элементов за счет увеличения энергии излучения спектральных линий. Наиболее чувствительные линии редких земель являются искровыми, и энергия излучения E их может быть представлена в виде [7, 8]:

$$E = C\gamma\tau nt x e^{-E_a/kT}, \quad (1)$$

где C — постоянная; γ — коэффициент использования или доля паров, попадающих в зону возбуждения; τ — среднее время пребывания атомов в зоне; T , x — средние значения температуры и степени ионизации; n — скорость испарения (атом/сек); t — время испарения; E_a — потенциал возбуждения; k — постоянная Больцмана.

Из данного соотношения непосредственно следует, что скорость испарения n не влияет на энергию излучения E (так как произведение скорости испарения на время испарения nt равно числу атомов элемента в пробе), если изменение скорости испарения не сопровождается изменением скорости переносного движения паров [9].

Как известно, редкоземельные элементы являются труднолетучими. Они легко образуют очень устойчивые окислы TR_2O_3 , кипящие при высоких температурах (порядка 4000°C), и поступают в дуговой разряд в течение времени полного испарения пробы. Довольно летучими являются галогены редких земель (температура кипения около 1500°C), однако получить эти соединения в кратере электрода за время экспозиции не представляется возможным (например, процесс фторирования при температуре порядка 1000°C может осуществляться только в особо благоприятных условиях за несколько часов [10]). В связи с этим для редких земель могут отмечаться лишь незначительные изменения скорости испарения и скорости переносного движения атомов в дуговом разряде, а следовательно, и коэффициент использования паров γ будет меняться в зависимости от состава пробы также крайне незначительно [11].

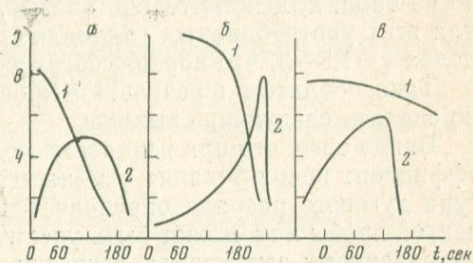
Одним из основных параметров дуги, влияющих на энергию излучения, является температура, увеличение которой сопровож-

дается ростом энергии излучения искровых линий. Однако, как показано в [12, 13], температура дугового разряда определяется в основном наиболее легкоионизируемой компонентой пробы и не может быть увеличена путем добавления различных веществ. Таким образом, из выражения (1) следует, что энергию излучения можно увеличить лишь за счет увеличения среднего времени пребывания ионов τ . В работе [14] показано, что τ возрастает при уменьшении радиальной составляющей электрического поля в столбе дуги в случае присутствия в плазме заметных количеств отрицательных ионов. Этот эффект возникает при введении в плазму элементов с большим сродством к электрону, таких как F, Cl, J и др., и приводит к увеличению τ в 2—3 раза. Следовательно, исходя из теоретических оценок, можно ожидать подобного увеличения для энергии излучения.

При экспериментальной проверке этих выводов в случае испарения труднолетучих элементов особое внимание должно быть обращено на одновременность поступления в газовое облако добавок и исследуемых элементов. В связи с этим для редкоземельных элементов в качестве добавок мы выбирали наименее летучие соединения хлора и фтора, такие как NaCl, NaF и MgF₂, имеющие довольно высокие температуры кипения (около 1500—2000°С). Однако непосредственное смешивание указанных солей с пробой не обеспечивает одновременности поступления редких земель и используемых добавок. Как видно из рис. 1, а, в случае добавления к пробе 5—10% NaCl, последний полностью испарится к моменту наиболее интенсивного поступления неодима, а увеличение концентрации натрия до 20—25% NaCl (см. рис. 1, б) приведет к еще большему замедлению поступления Nd за счет понижения температуры электрода. Поэтому для обеспечения одновременности поступления редких земель и добавок нами был использован ступенчатый электрод, предложенный в работе [15]. В нижнее отверстие диаметром 1,5 мм мы помещали соли Na и Mg в смеси с угольным порошком, а в верхнее диаметром 3 мм и глубиной 4 мм — пробу, также разведенную в отношении 1:1 угольным порошком. Глубина нижнего отверстия подбиралась соответственно характеру испарения редких земель и используемой добавки, а для обеспечения ее поступления в первые секунды горения дуги добавка дополнительно помеща-

Рис. 1. Кривые испарения

- 1 — Na;
- 2 — Nd из обычного электрода с добавкой:
- а — 5% NaCl,
- б — 25% NaCl,
- в — из ступенчатого электрода с добавкой NaCl



лась в кратер катода диаметром и глубиной 2 мм. Кривые испарения Na и Nd при таких условиях представлены на рис. 1, в. Опыты проводились для гранитоидов в дуге постоянного тока силой тока 10а, нижний электрод—анод.

Экспериментальные значения энергии излучения линий редких земель при использовании различных добавок представлены

Таблица 2

Значения энергии излучения искровых линий редких земель и среднего времени пребывания ионов в зоне возбуждения

Добавка, элемент	E (усл. ед.)					τ (усл. ед.)				
	без добавок	Na ₂ CO ₃	NaCl	NaF	MgF ₂	без добавок	Na ₂ CO ₃	NaCl	NaF	MgF ₂
La	1	0,68	1,9	1,9	2,4	1	1	2,8	2,8	2,4
Ce	1	0,60	1,5	1,5	2,1	1	1	2,5	2,5	2,1
Nd	1	0,78	1,3	1,2	1,6	1	1	1,7	1,5	1,6
Y	1	0,50	1,2	1,3	1,9	1	1	2,4	2,6	1,9

в табл. 2, из которой видно, что при добавлении к пробе галлоидных соединений натрия (NaCl и NaF) энергия излучения увеличивается. Доказательством тому, что это увеличение осуществляется за счет галлоидной составляющей этих солей, служит уменьшение энергии излучения в присутствии Na₂CO₃, который при испарении разлагается на Na₂O и CO₂ и вызывает, видимо, лишь незначительные изменения τ. Если считать, что добавки солей натрия во всех случаях ведут к одинаковому снижению температуры дуги и одинаковому изменению величины $\chi e^{-E_a/kT}$, то отношение энергии излучения при использовании NaCl и NaF к энергии излучения в случае добавки Na₂CO₃ даст изменение времени пребывания ионов в зоне возбуждения, вызванное присутствием Cl и F. Добавка соли MgF₂ вследствие высокого потенциала ионизации магния не должна вызвать изменение температуры, и изменение энергии излучения в этом случае будет равно изменению времени пребывания τ. Найденное таким способом значение времени пребывания τ (в условных ед.), как видно из табл. 2, действительно оказывается примерно одинаковым для всех употребляемых галлоидных соединений и лежит в пределах τ = 1,5—3, что хорошо согласуется с данными [14].

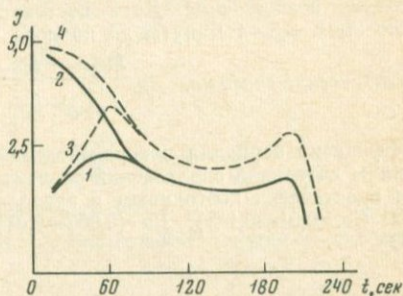
Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Ввиду того, что при испарении редкоземельных элементов коэффициент использования γ меняется незначительно, а температура дугового разряда определяется легкоионизируемой компонентой пробы и не может быть увеличена путем введения в плазму различных веществ, энергию излучения искровых линий ред-

ких земель можно увеличить лишь за счет увеличения среднего времени пребывания ионов τ в зоне возбуждения. Увеличение τ достигается путем введения в плазму таких элементов, как F, Cl и другие, имеющих высокое сродство к электрону, причем в случае редких земель более выгодно использовать соединение этих элементов с металлами, которые имеют высокий потенциал ионизации и не снижают температуру дугового разряда.

Рис. 2. Кривые испарения La при различных способах введения добавки MgF_2

1 — без добавки, 2 — добавка в катод, 3, 4 — добавка в нижнем отверстии ступенчатого электрода (3) и одновременно в катод (4)



В качестве такого соединения была выбрана соль MgF_2 , так как это одна из наименее летучих солей хлора и фтора (температура кипения $2250^\circ C$), и потенциал ионизации магния выше потенциала ионизации основных легкоионизируемых компонент горных пород, таких как K, Na, Ca и др. Как видно из рис. 2, в зависимости от способа введения добавки MgF_2 кривые интенсивности спектральных линий редких земель существенно меняются. При поступлении MgF_2 из катода (диаметр — 2 мм, глубина — 9 мм) увеличение интенсивности линии лантана II 4333,8 Å наблюдается с первых секунд горения дуги, а в случае испарения MgF_2 из нижнего отверстия ступенчатого электрода увеличение интенсивности начинается только в конце первой минуты, что связано, видимо, с моментами наиболее интенсивного поступления фтора в дуговой разряд. В связи с этим наиболее выгодно испарение MgF_2 одновременно из катода и из нижнего отверстия ступенчатого электрода, когда (см. табл. 2) энергия излучения линий редкоземельных элементов увеличивается примерно в два раза, что дает возможность определять La, Ce, Nd и Y непосредственно во многих горных породах и минералах (см. табл. 1).

На основании выполненных исследований были выбраны следующие условия проведения анализа:

Аналитические линии анализируемых элементов и элемента сравнения Tu
 La 4333,7 Å II Nd 4012,25 Å
 Ce 4248,7 Å II Y 4374,9 Å II
 Nd 4303,6 Å II или Tu 4242,1 Å II

Электроды. Графитовые с цилиндрической заточкой; анод в форме ступенчатого электрода, верхнее отверстие диаметром 3,5 мм, глубиной 5 мм, нижнее — диаметром 1,5 мм, глубиной 8 мм; кратер катода — диаметр 2 мм, глубина 2 мм.

Буферная смесь. Угольный порошок с примесью 0,01% Ti.

Эталоны. Последовательное разбавление пустой породой головного стандарта, содержащего анализируемые элементы в виде окислов.

Приготовление пробы. 80—100 мг пробы разбавляется 1 : 1 буферной смесью и помещается в верхнее отверстие ступенчатого электрода. Добавка MgF_2 , разведенная также 1 : 1 угольным порошком, помещается в нижнее отверстие электрода и в кратер катода.

Прибор. ДФС-13; $D=2$ А/мм; ширина щели 0,025—0,030 мм, трехлинзовая система освещения.

Источник возбуждения. Дуга постоянного тока силой тока 10 а.

Экспозиция. 3,5—4 минуты до полного испарения пробы.

Аналитические графики. $\lg \frac{I_{\lambda+\phi} - I_{\phi}}{I'_{\lambda+\phi} - I'_{\phi}} \sim \lg C$ (штрихом обозначена интенсивность линии сравнения).

Коэффициент вариации воспроизводимости для La, Ce и Nd вблизи нижней границы интервала определений зависит от концентрации (см. рис. 3) и остается практически постоянным в пределах 11—13% при следующих содержаниях: Ce (0,01—0,1%), La (0,005—0,01%); Nd (0,005—0,01%); Y (0,0001—0,005%).

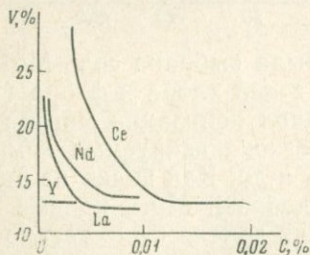


Рис. 3. Зависимость коэффициента вариации (v) от концентрации элемента (c)

Правильность метода оценивалась сравнением с химическими анализами, сделанными в ИГЕМ (рентгеноспектральное окончание), в ИМГРЭ (разделение методом хроматографии на бумаге), в нашем институте (рентгеноспектральное окончание), а также путем сравнения со стандартами Ирриредмета. Коэффициент вариации расхождений лежит в пределах 10—15%.

Влияние химического состава при выбранных условиях анализа изучалось для трех основ: плагиоклазового гранита (75% плагиоклаза кислого, 22% кварца), кварца и искусственной слюды (флогопита). В присутствии добавки MgF_2 расхождения градуировочных графиков стало значительно меньше (см. рис. 4) и, следовательно, анализ некоторых пород, близких к гранитам, например, диоритов, гнейсов, сланцев и др., а также минералов, таких как плагиоклазы, кварцы, гранаты, слюды, возможен по единому градуировочному графику. Существенным ограничением при отборе проб на анализ является наличие повышенных количеств кальция. При содержании кальция более 5% CaO линия Ca 4302,5 Å затеняет аналитическую линию Nd 4303,6 Å, поэтому анализ в этом случае лучше производить по линии Nd 4012,25 Å. Дальнейшее увеличение кальция (до 20—90% CaO) создает ограничения при определении Ce 4248,7 Å, а также при

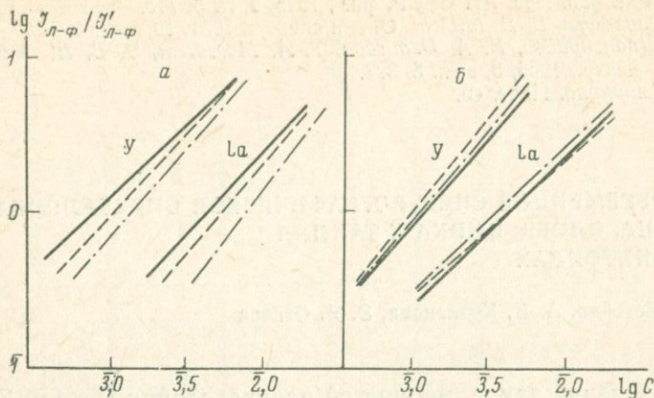


Рис. 4. Градуировочные графики для различных основ

прямые линии — флюорит; пунктирные — гранит; штрихпунктирные — кварц; а — без добавки MgF_2 ; б — с добавкой MgF_2

определении La и Y на пределе чувствительности ввиду образования плотного фона в области 4200—4400 Å, которая является наиболее выгодной при совместном определении Ce, La, Nd и Y. В связи с этим анализ кальцитов, карбонатитов, известняков, флюоритов и других горных пород и минералов, содержащих повышенные количества кальция, по данной методике невозможен, и при определении редкоземельных элементов в указанных породах и минералах необходимо применять специальные приемы, обеспечивающие снижение фона в области 4200—4400 Å. Один из возможных методов определения некоторых редких земель в породах и минералах, содержащих большие количества кальция, предложен в работе [16].

Литература

1. А. К. Русанов, В. М. Алексеева, Н. В. Ильясова, В. Г. Хитров. Сб. «Редкоземельные элементы». Изд-во «Наука», 1963.
2. З. М. Попотт, З. Н. Склярова. Булл. научно-техн. информ., 1964, № 2 (52).
3. Н. Ф. Абашидзе, Л. В. Махарадзе, Л. Т. Тодрадзе. Труды Кавказского института минерального сырья, 1962, 3 (5), 239.
4. Z. Radwan, B. Stryzewska, J. Minezewski. Applied Spectroscopy, 1963, 17, N 3, 60.
5. С. К. Калинин, Э. Е. Файн. Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата, 1962.
6. Л. Г. Изюмова. Сб. «Количественный анализ минералов и горных пород физическими методами». Новосибирск, 1965.
7. С. Л. Мандельштам. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946.
8. Е. С. Костюкова. Автореф. дисс. Иркутск, 1966.
9. Е. В. Смирнова, И. А. Кринберг. Доклад на IV Сибирск. сов. по спектроскопии. Томск, 1965.
10. Попов, Кнудсон. Сб. «Редкоземельные металлы». ИЛ, 1957.
11. Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова. Ж. прикл. спектр., 1966, 4, вып. 2, 188.
12. И. А. Кринберг. Ж. прикл. спектр., 1966, 4, вып. 3, 272.

13. О. П. Семенова. Изв. АН СССР, физ., 1945, 9, № 6, 715.
14. Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых. Опт. и спектр., 1961, 10, вып. 4, 524.
15. Е. Р. Швангирадзе, К. А. Оганезов, Т. А. Мозговая, Э. В. Щетинина. Ж. прикл., спектр., 1965, 3, вып. 5, 397.
16. Е. В. Смирнова. Наст. сб.

ОДНОВРЕМЕННОЕ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА, ОЛОВА, ЦИНКА И ТАЛЛИЯ В ГРАНИТОИДАХ

В. А. Легейдо, А. И. Кузнецова, Э. Я. Огнева

При изучении закономерностей распределения Pb, Sn, Zn и Tl в гранитоидах очень часто возникает необходимость их одновременного определения. Поэтому на основе ранее опубликованных методик [1, 2, 3] был разработан способ совместного количественного спектрографического определения перечисленных элементов. Он состоит в следующем.

Пробы разводятся в отношении 2:1 рабочей смесью, состоящей из угольного порошка и 15% хлористого натрия. Такая рабочая смесь стабилизирует температуру плазмы и создает благоприятные условия для возбуждения аналитических линий олова, таллия и свинца. Канал электрода, в котором помещается проба, имеет размер 3,5×5 мм, толщина стенки 0,7 мм; диаметр бокового отверстия, обеспечивающего более равномерное испарение пробы—1 мм. При определении олова, цинка и свинца сила тока 12 а, при определении Tl—5 а. Испарение проб при определении Tl производится из такого же электрода.

Спектры регистрируются с помощью спектрографа ДФС-13 с решеткой 600 шт/мм на фотопластинках «Спектральные тип А» 16 ед. ГОСТа (Zn, Sn, Pb) и на пленке РФ-3 (Tl). В обоих случаях время экспозиции равно 1 минуте. Эталоны готовятся добавлением окислов металлов к соответственно подобранному образцу гранита. Примеси в основе определяются методом добавок. Для построения градуировочных графиков используются

следующие аналитические параметры: для цинка $\lg \frac{J_{\lambda+\phi} - \bar{J}_{\phi}}{\bar{J}_{\phi}}$ (\bar{J}_{ϕ} — среднее значение интенсивности фона, измеренного с обеих сторон от линии), для свинца и олова — $\lg \frac{J_{\lambda+\phi} - J_{\phi}}{J_{\text{Ge}+\phi} - J_{\phi}}$ (Ge 3039,49 Å) и для таллия — $\lg(J_{\lambda+\phi} - J_{\phi})$. Аналитические линии приведены в табл. 1.

Анализируемые элементы существенно различаются по химическим и физическим свойствам. К тому же условия возбуждения линии Zn 3345,02 Å ($E_{\pi}=7,78$) представляются настолько

Таблица 1

Значения параметров, определяющих границу обнаружения Tl, Zn, Pb, Sn

	$\lambda, \text{А}$	E_i	E_n	g_n	g_0	A	Q	M	$\varphi_1 = \frac{q_n A}{q_0 \lambda}$	$\varphi_2 = \sqrt{\frac{MM_0}{M + M_0}}$	φ_3	$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$
Tl	5350,5	6,406	3,28	2,0	3,6	$6 \cdot 10^7$	37,50	204	$6 \cdot 10^3$	0,91	$4,7 \cdot 10^{-2}$	260
Zn	3345,02	9,39	7,78	5,0	1	$3,4 \cdot 10^7$	33,40	65,4	$5 \cdot 10^4$	2,3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	19
Pb	2833,07	7,44	4,37	3,0	5,4	$5,3 \cdot 10^7$	38,5	207	$1 \cdot 10^4$	0,91	$1,2 \cdot 10^{-2}$	109
Sn	3175,02	7,34	4,33	3,0	5,4	$4 \cdot 10^8$	33,2	119	$6 \cdot 10^4$	1,2	$1,3 \cdot 10^{-2}$	940

E_i, E_n — потенциалы ионизации и возбуждения; g_n, g_0 — статистические веса возбужденного и основного состояний; A — вероятность перехода; M — атомный вес элемента; Q — сечение соударений.

неудовлетворительными, что возникает необходимость оценить, насколько параметры предлагаемой методики далеки от оптимальных для каждого элемента. С этой целью граница обнаружения элементов по данной методике сравнивалась с принципиально достижимой границей, оцениваемой по схеме, предложенной И. А. Кринбергом [4].

В условиях излагаемой методики граница обнаружения элементов определялась по способу, описанному А. И. Кузнецовой и Я. Д. Райхбаум. При этом в качестве «холостой» пробы использовалась смесь окислов, соответствующая составу гранита. Вычисленные значения границы обнаружения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение практической границы обнаружения с расчетной и с кларками определяемых элементов в гранитах

Элемент	C_n^B / C_n^{Sp}		C_n^B практич. %	Кларк в гра- нитах, %	v, %
	практич.	расчетн.			
Tl	0,45	3,6	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	20
Zn	39,0	50,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	22
Pb	3,9	8,5	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	20
Sn	1,0	1,0	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	15

C_n^B — предельная обнаруживаемая концентрация сравниваемого элемента.

Для оценки принципиально достижимой в условиях дугового разряда в воздухе границы обнаружения того или иного элемента берется предельная концентрация элемента, определяемого с наибольшей чувствительностью (в нашем случае Tl) и по отношению к ней определяется принципиально достижимая предельная концентрация других элементов (Pb, Sn, Zn) по формуле

$$C_n^B = C_n^A \frac{(\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3)_A}{(\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3)_B}, \quad (1)$$

в которой функция φ_1 включает величины, характеризующие спектральные свойства линии; φ_2 — величины, характеризующие размер и массу атомов определяемого элемента и газа, в котором находится источник возбуждения, и φ_3 — энергию возбуждения и ионизации атома, температуру плазмы и концентрацию электронов.

Величины, необходимые для вычисления функций φ_1 и φ_2 , приведены в табл. 1, значения φ_3 определялись графически [4].

В табл. 2 приведены значения предельных концентраций Tl, Zn, Pb и Sn, рассчитанные по формуле (1) и найденные экспериментально. Согласно расчету наибольшая чувствительность в условиях дугового разряда в воздухе должна наблюдаться при определении олова, поэтому все расчетные и практически полученные предельные концентрации были вычислены по отношению к олову.

Если учесть, что при теоретическом расчете не учитываются различия в спектральной чувствительности приемников излучения и флюктуации фона, которые в некоторых случаях могут значительно изменить чувствительность определений, то результаты сравнения расчетных данных с экспериментальными можно считать удовлетворительными. Большое расхождение, которое получено для таллия, может быть не принято в расчет, так как фактически таллий определялся отдельно, при других условиях возбуждения, испарения и регистрации.

Это обстоятельство и позволило, по-видимому, получить более низкую предельную концентрацию для таллия по сравнению с другими элементами.

Сравнение предельных концентраций, полученных в данных условиях для Tl, Zn, Pb и Sn, с кларковыми содержаниями этих элементов (см. табл. 2) позволяет с достаточной уверенностью производить их одновременное определение в гранитоидах.

Воспроизводимость методики (см. табл. 2) оценивалась по результатам 100 независимых определений, состоящих из двух параллельных анализов. Эти определения были получены в результате статистического контроля качества анализов, выполненных по этой методике за год.

Литература

1. Е. Б. Знаменский, Э. И. Пополитов, В. А. Легейдо. Сб. «Геохимия редких элементов в изверженных горных породах». Изд-во «Наука», 1964.
2. Э. Я. Огнева. Доклад на IV Сибирском совещании по спектроскопии. Томск, 1961.
3. А. И. Кузнецова. Доклад на IV Сибирском совещании по спектроскопии. Томск, 1961.
4. И. А. Кринберг. Наст. сборник, стр. 11.

УЧЕТ НАЛОЖЕНИЯ ЛИНИЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИНДИЯ

Э. Я. Огнева

При спектральном анализе окисленных оловянных руд и продуктов их переработки на содержание в них индия возникают существенные затруднения из-за наложения на его наиболее чувствительные линии полосы циана и линий железа и марганца. Эта работа посвящена разработке методики, позволяющей проводить анализ на индий в материалах, содержащих повышенные концентрации железа и марганца.

Наиболее чувствительные линии индия 4511,32 и 4101,77 Å лежат в области циановых полос, и в большинстве работ, посвященных спектральному определению индия, много внимания уделяется тому, чтобы избавиться от влияния последних. Для этого пробы вводят в дуговой разряд на вращающихся медных или латунных электродах, разбавляют их солью щелочного металла, употребляемого в качестве спектрографического буфера. В обоих случаях чувствительность анализа не превышает $1 \cdot 10^{-3}\%$. Линии индия 3039,36 и 3256,09 Å используются редко, так как на первую из них налагается линия железа 3039,316 Å, а на вторую — линия марганца 3248,516 Å. Тем не менее для определения индия в слюдах Л. Х. Аренс предлагает использовать линию In 3256,09 Å. Учет наложения на нее линии Mn 3256,137 Å производится по линии Mn 3248,516 Å. Однако было установлено, что в тех случаях, когда в пробах присутствует титан, результаты учета наложения оказываются неправильными, так как на линию Mn 3248,516 Å налагается линия Ti 3248,522 Å. Вследствие того, что в исследуемых материалах присутствовали значительные количества марганца и титана, нами для определения индия была выбрана линия In 3039,36 Å. Учет наложения на нее линии Fe 3039,316 Å производится излагаемым ниже способом.

При дисперсии спектрографа КСА-1 в области измеряемых длин волн наложение линий In 3039,36 Å и Fe 3039,316 Å следует считать полным, поэтому учет наложения можно проводить исходя из условия, что $I_{In+Fe} = I_{In} + I_{Fe}$.

Проверка полноты совмещения линий In 3039,36 Å и Fe 3039,316 Å и правильности коэффициента пересчета при определении индия по линии 3039,36 Å

№ про- бы	3039 Å				3005 Å	I_{Fe3039} (0,51 I_{Fe3005})	$I_{In} =$ $I_{In+Fe} - I_{Fe}$
	I_{In}	I_{Fe}	$I_{In} + I_{Fe}$	I_{In+Fe}	I_{Fe}		
1	1,38	0,36	1,74	1,78	0,83	0,42	1,36
2	5,3	0,9	6,2	6,1	1,8	0,92	5,18
3	13,3	1,3	14,6	14,3	2,16	1,1	13,2
4	18,4	1,06	19,46	19,8	2,8	1,43	18,37
5	0,43	0,88	1,31	1,4	1,9	0,97	0,43
6	0,47	1,29	1,76	1,75	2,7	1,38	0,37
7	1,11	1,03	2,13	1,97	1,95	0,99	0,98
8	0,47	1,55	2,02	1,9	2,95	1,5	0,4
9	0,8	1,6	2,4	2,3	3,08	1,58	0,72
10	3,1	1,02	4,12	3,75	1,70	0,86	2,89

Для проверки этого положения спектр пробы, содержащей индий, но не содержащей железа, и спектр пробы, содержащей железо, но не содержащей индия, фотографировались так, что они частично перекрывали друг друга. Определения показывают (см. таблицу), что действительно в пределах ошибки фотометрирования измеряемая интенсивность равна простой сумме интенсивностей линий индия и железа. Даже при наиболее неблагоприятных условиях, когда линия индия значительно слабее линии железа, ошибка при учете наложения $\frac{I_{In+Fe} - I_{In}}{I_{In}} \cdot 100\%$ в среднем составляет 10%.

Интенсивность наложенной линии может быть определена по линии Fe 3005 Å, более интенсивной и имеющей тот же потенциал возбуждения.

Отношение $\frac{I_{Fe3039}}{I_{Fe3005}} = 0,51$ найдено по искусственным стандартам при содержании Fe₂O₃ 10, 20 и 100%.

Правильность учета наложения линии 3039,316 Å на линию 3039,36 Å проверялась при частичном наложении спектра индия и спектра железа с помощью найденного коэффициента (см. таблицу).

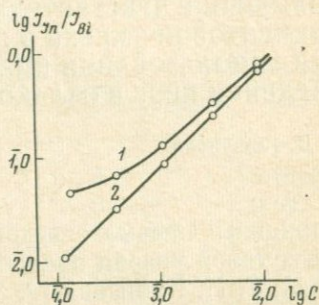
Основным же критерием, очевидно, служит спрямление градуировочного графика в области низких концентраций при учете наложения (см. график).

При учете наложения линии Mn 3256,137 Å на линию In 3256,09 Å интенсивность линии Mn 3256,137 Å определялась по линии Mn 3248,516 Å.

При этом отношение $I_{\text{Mn}3256}/I_{\text{Mn}3248}$, вычисленное для спектров различных пород, не содержащих индия, а также по искусственным стандартам, получено равным 0,54, что хорошо согласуется с литературными данными: 0,61 и 0,57 [1]. В тех случаях, когда пробы свободны от титана, анализ одной и той же пробы по линиям $\text{In } 3039 \text{ \AA}$ и $\text{In } 3256 \text{ \AA}$ дает совпадение в пределах ошибок анализа.

Рис. 1. Градуировочные графики для определения индия

- 1 — без учета наложения;
2 — с учетом наложения линии железа



В связи с отсутствием в нашем распоряжении эталонных проб оловянных концентратов с известным содержанием индия, были приготовлены искусственные стандарты в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-4} \%$ In , основой для которых служила смесь 50 частей кварца, 15 частей глинозема и 20 частей окиси железа. Буферная смесь, в которую было введено 0,5% висмута в качестве внутреннего стандарта, состояла из 80 частей угольного порошка и 20 частей безводного сернокислого натрия. Линией сравнения была выбрана линия $\text{Bi } 2897,98 \text{ \AA}$.

Стандарты и пробы, смешанные в отношении 1:1 с рабочей смесью, испарялись из кратера угольного электрода в дуге переменного тока, питаемой от генератора ДГ-1 при силе тока 12 а. Фотографирование спектров производилось на спектрографе КСА-1, при ширине щели 10 μ , использовались фотопластинки «спектральные тип II», чувствительность 16 ед. ГОСТа.

При нахождении границы обнаружения индия были использованы результаты статистической обработки «холостого» опыта. С этой целью проба, не содержащая индия, но содержащая 20% Fe_2O_3 , была снята 20 раз. По результатам определения интенсивности линии $\text{Fe}-3039$ были определены $x_{\text{хол}}$, $S_{\text{хол}}$ и $\bar{x} = x_{\text{хол}} + 3S_{\text{хол}}$ и затем по аналитическому графику определена концентрация, соответствующая границе обнаружения и равная $1,3 \cdot 10^{-4} \%$.

Воспроизводимость методики оценивалась по результатам текущих анализов, состоящих из 2 независимых определений. Среднее квадратичное отклонение единичного определения составляет 10%.

Правильность методики проверялась методом добавок и в случае анализа продуктов обогащения руд — по балансу содержания индия в исходном продукте.

1. Л. Х. Арнс, У. Р. Либенберг. Редкие элементы в изверженных горных породах. ИЛ, 1952.
2. А. Н. Бронштейн. Труды «Гинцветмет», 1958, № 14.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ПРОБ В ОБЛАКО РАЗРЯДА

А. Д. Глазунова

Принципы пневматического способа введения порошковых проб в дуговой разряд подробно описаны в работах Н. Н. Семенова [1], Г. И. Кибисова [2, 3, 4], Р. С. Рабиновича [5] и др. Нами этот метод использован для одновременного количественного определения большого числа элементов-примесей в горных породах. Для введения пробы в пламя разряда был выбран вариант установки Э. Ю. Давлетшина и Т. К. Айдарова, примененный ими при определении мышьяка, сурьмы, фосфора и теллура в сере высокой чистоты [6]. Внедрение пневматического способа введения пробы в облако разряда в аналитическую работу лаборатории позволило значительно повысить чувствительность определения многих элементов, сохранив экспрессность методов спектрального анализа.

Методика анализа

Поступающая проба истирается в ступке и просеивается через сито № 32 (лучше шелковое), а затем смешивается 1 : 1 с буферной смесью. Буферная смесь представляет собой спектрально-чистый угольный порошок, содержащий 0,05% палладия. Палладий в качестве элемента сравнения может быть использован при одновременном определении большой группы элементов средней летучести [7]. Подготовленная таким образом проба насыпается в специальный сосудик, из которого струей воздуха выдувается в облако разряда, образованного двумя горизонтально расположенными угольными электродами. Сила тока дуги 20 а. За 60 секунд экспозиции продувается 300 мг вещества, при давлении воздуха 30 мм рт. ст.

Скорость поступления вещества задается силой вибрации сосудика и зазором между дном и воронкообразной нижней частью крышки сосудика. Вся процедура подготовки пробы и техника подачи ее в межэлектродный промежуток обеспечивают равно-

мерное поступление разделенных друг от друга частиц, со скоростью, при которой мощность дуги обеспечивает довольно полное испарение всех частиц. О полноте испарения можно судить по достигаемой чувствительности обнаружения как легко летучих, так и труднолетучих элементов (табл. 1). Граница обнаружения элементов определена по методу «холостого» опыта.

Таблица 1

Химический символ элемента	Аналитическая линия, Å	Чувствительность в угольной дуге, % (по С. К. Калинину)	Граница обнаружения элементов по данной методике	Интервал определяемых концентраций, %
Cg	3044,915	$3 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,0001—0,03
Ni	3101,55	$1 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,0001—0,03
Co	3453,50	$1 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,0001—0,01
V	3102,30	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,0001—0,03
Mo	3170,35	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,0001—0,01
Cu*	3273,96	Нет данных	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,0001—0,03
Be	3131,06	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,0001—0,03
Sc	3273,62	$3 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,0001—0,03
Ba	3071,58	$3 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,01—1,0
Sr	3464,46	$3 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,01—1,0
Pb	2833,07	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,0001—0,03
Sn	3175,05	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,0001—0,03

* Медь определялась по ослабленной ступени трехступенчатого ослабителя с коэффициентом пропускания 10%.

Фотографирование спектров производится на дифракционном спектрографе со скрещенной дисперсией СТЭ-1 [8]. Прибор позволяет фотографировать широкий интервал спектра от 2200 до 4500 или от 4500 до 9000 Å за одну экспозицию, что дает возможность определять большинство элементов одновременно.

На спектрограмме прибора СТЭ-1 в области 2200—4500 Å практически одинаково хорошо фиксируются линии как в коротком ультрафиолете, так и в длинноволновой части спектра. На кварцевых приборах определение в длинноволновой части затруднено из-за малой дисперсии, а на дифракционных приборах типа ДФС-13 или ДФС-8 — из-за ограничения диапазона фотографируемого за один прием спектра. Кроме того, спектрограф СТЭ-1 обладает высокой светосилой. Спектры можно фотографировать как на пластинку, так и на пленку. В нашем случае спектры фотографировались на пленку.

На щель прибора устанавливается трехступенчатый ослабитель. Ширина щели 0,015 мм, освещение щели трехлинзовое. Спектры фотометрируются на микрофотометре МФ-2. Анализ проводится по методу трех эталонов.

Таблица 2

Химический символ элемента	Потенциал ионизации атомов, в эВ	Аналитическая линия, А	Потенциал возбуждения, эВ	Наклон градуировочного графика, е
Cr	6,764	3014,915 I	5,07	0,96
Ni	7,633	3101,55 I	4,11	0,95
Co	7,86	3453,50 I	4,02	1,24
V	6,74	3102,30 II	4,36	1,10
Cu	7,724	3273,96 I	3,78	0,70
Mo	7,10	3170,35 I	3,91	1,00
Be	9,32	3131,07 II	3,95	1,37
Ba	5,21	3071,583 I	4,02	1,00
Sr	5,692	3464,457 II	4,02	1,00
Pb	7,415	2833,069 I	4,36	0,80
Sn	7,342	3175,046 I	4,31	0,96
Sc	6,54	3273,62 I	3,81	1,00
Zr	6,84	3273,04 II	3,93	0,80
Pd	8,33	3027,91 I	5,05	Элемент сравнения

Таблица 3

№ проб	Ni				Cr		
	S_{Ni}	S_{Φ}	$\lg \frac{I_{Ni}}{I_{Pd}}$	Ср.	С, %	S_{Cr}	S_{Φ}
137	1,22	0,34	0,25	0,24	0,0045	0,83	0,21
138	1,05	0,21	0,24	0,28	0,0047	0,87	0,23
	1,24	0,36	0,23			0,74	0,21
148	1,25	0,36	0,23	$\bar{1},77$	0,0016	0,77	0,23
	0,94	0,32	$\bar{1},76$			0,37	0,11
145	0,80	0,26	$\bar{1},78$	0,19	0,0041	0,33	0,11
	1,23	0,34	0,20			0,86	0,21
	1,18	0,30	0,18			0,83	0,17

Градуировочные графики строятся в координатах $\lg I_{ан}/I_{сп}$, $\lg C$. Наклоны градуировочных графиков приводятся в табл. 2.

По данной методике одновременно определялись никель, кобальт, хром, ванадий, молибден, медь, скандий, бериллий, барий, стронций в породах кислого состава. При необходимости возможно определение с повышенной чувствительностью целого ряда и других элементов (Pb, Sn, Ge, Sb, As, Ga и др.) при соответствующем выборе элемента сравнения.

Эталоны для определения названных выше элементов были приготовлены последовательным разбавлением головного эталона, содержащего 10% никеля, хрома и 1% кобальта, ванадий, медь, молибден, бериллий, скандий, свинец, олово, барий, стронций, бор, германий, «пустую» породу.

В качестве «пустой» породы выбран гранит, загрязнения которого определяемыми элементами находились методом добавок. Для характеристики воспроизводимости величин $\lg I_{ан}/I_{рл}$ при параллельных съемках спектров в табл. 3 приведены в качестве примера данные для никеля, хрома и молибдена.

Воспроизводимость метода проверялась по независимым параллельным определениям. Результаты определения воспроизводимости сведены в табл. 4.

Зависимости коэффициента вариации от концентрации в определяемых интервалах содержаний не наблюдается, за исклю-

Т а б л и ц а 3 (окончание)

Cr			Mo				
$\frac{I_{Cr}}{\lg I_{pd}}$	Ср.	C, %	S_{Mo}	S_{Φ}	$\frac{I_{Mo}}{\lg I_{pd}}$	Ср.	C, %
$\bar{1},79$	$\bar{1},80$	0,29	0,40	0,13	$\bar{1},20$	$\bar{1},22$	0,00014
$\bar{1},80$			0,29	0,03	$\bar{1},24$		
$\bar{1},63$	$\bar{1},66$	0,022	1,30	0,16	0,32	0,31	0,0030
$\bar{1},68$			1,25	0,14	0,30		
$\bar{1},15$	$\bar{1},14$	0,0050	0,59	0,10	$\bar{1},35$	$\bar{1},36$	0,00025
$\bar{1},12$			0,49	0,09	$\bar{1},38$		
$\bar{1},77$	$\bar{1},78$	0,025	0,36	0,12	$\bar{1},09$	$\bar{1},03$	0,0001
$\bar{1},79$			0,33	0,11	$\bar{1},06$		

Таблица 4

Элементы	Число независимых определений	Коэффициент вариации, %	Элементы	Число независимых определений	Коэффициент вариации, %
Ni	32	12	V	28	16
Co	32	14	Mo	34	13
Cr	30	18	Cu	16	17

чением меди. Для меди коэффициент вариации в интервале 0,001—0,01% равен 17%, а для интервала 0,0001—0,001—20% (определен из 16 независимых параллельных). Сказывается, видимо, зараженность угольных электродов следами меди.

Сопоставление результатов химического и спектрального определений некоторых элементов (молибден, хром, цирконий) свидетельствует об отсутствии систематической ошибки разработанного метода. Правильность определения других элементов оценивалась методом добавок. В дальнейшем предполагается распространить методику для анализа на элементы-примеси пород основного и ультраосновного состава.

Литература

1. Н. Н. Семенов. Зав. лабор., 1956, № 4, 451.
2. Г. И. Кибисов. Инженерно-физический журнал, 1959, № 3, 68; 1959, № 6, 47.
3. Г. И. Кибисов, Н. Б. Кубасова. Ж. анал. химии, 1961, 16, вып. 6, 660.
4. Г. И. Кибисов, Н. И. Антропов. Ж. анал. химии, 1962, 17, вып. 155.
5. Р. С. Рабинович, А. С. Першин. Изв. АН СССР, серия физ., 1959, 23, № 9, 1163.
6. Э. Ю. Давлетшин, Т. К. Айдаров. Журнал прикладной спектроскопии, 1964, № 1, 73.
7. L. H. Ahrens. Quantitative Spectrochemical analysis of Silicates. Ld., 1954.
8. К. М. Тарасов, В. В. Хохлов. Новый дифракционный спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 и его спектроаналитические возможности. Л., 1963.
9. С. К. Калинин, Э. Е. Файн. Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата, 1962.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЗОЛОТА В МЕТОДЕ СООСАЖДЕНИЯ С ГИДРООКИСЬЮ ЖЕЛЕЗА

В. Н. Сарпулова, И. Я. Коротаева, В. В. Поликарпочкин

Ранее нами предложена методика полуколичественного анализа микроколичеств золота с чувствительностью определения $1 \cdot 10^{-7}$ [3]. Метод заключается в концентрировании золота цу-

тем соосаждения с гидроокислами железа с последующей отмывкой осадка слабым раствором соляной кислоты от железа и других растворимых компонентов, в результате чего получается концентрат, в котором содержание золота определяется спектрально. Проверка показала, что указанный метод с полуколичественным окончанием дает хорошие результаты при исследовании ореолов рассеяния золота. Однако для решения ряда задач, возникающих при геохимических исследованиях, необходим количественный метод анализа на золото с указанной или еще более высокой чувствительностью. Процедура разложения пробы и концентрирования золота, изложенная в [3], остается при количественном определении без изменения. Проведенные эксперименты показали, что при анализе растворов воспроизводимость получается гораздо лучшей, чем при анализе твердых концентратов, поэтому была введена дополнительная операция растворения концентрата.

Готовые концентраты, вес которых колеблется от 2 до 10 мг, растворяются царской водкой в микробюксах, емкостью 0,2 мл при небольшом подогреве (70—100°С). Время, необходимое для растворения, 2,5—3 часа. Раствор концентрата переносится микропипеткой в канал угольного электрода двумя порциями, с промежуточным подсушиванием в течение 15—20 минут. Канал электрода предварительно покрывается раствором полистирола в толуоле [2], чтобы исключить проникновение рабочего раствора в тело угля.

Для выбора оптимального режима спектрального анализа проведена серия опытов. Фотографировался спектр золота при переменном и постоянном токе, на различных спектральных аппаратах (ИСП-28, ДФС-13, СТЭ-1), варьировалась сила тока от 8 до 20 а, проверялось влияние положения электродов (вертикального и горизонтального под углом 130°), фотографировались разные (по высоте) участки дугового разряда.

На основании экспериментов были приняты следующие условия анализа: наилучшие результаты дает анализ на спектрографе СТЭ-1, имеющем достаточную дисперсию и светосилу. Освещение 3-линзовой системой конденсоров, ширина щели спектрографа 20 мм. Положение электродов горизонтальное под углом 130°. Возбуждение анодное, источник возбуждения — дуга постоянного тока, сила тока 12 а. Время экспозиции определяется полным сгоранием угля на высоту канала электрода с раствором и равно 60 секунд. Применяемые фотопластинки спектральные, тип Ш, чувствительность эмульсии 5,5 ед. ГОСТ. Проявление в обычном метолгидрохиноновом проявителе в течение 3 минут при 20°С. Электроды — спектрально-чистые угли, канал электрода диаметром 4,5 мм, глубина 2 мм. Электрод-катод затачивается на конус. Эталонные концентраты готовятся одновременно с концентратами проб. Интервал концентраций эталонов 0,01; 0,03; 0,1; 0,3γ Au. Аналитическая линия золота 2675,96 Å.

В качестве внутреннего стандарта взят фон вблизи линии золота. Определение ведется методом 3 эталонов. Ход аналитического графика представлен на рис. 1.

Были выяснены чувствительность, правильность и воспроизводимость метода, а также исследовано возникающее в ходе анализа заражение концентратов из посторонних источников.

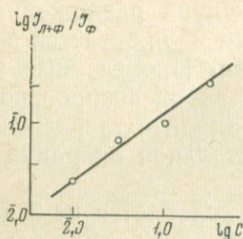


Рис. 1. Аналитический рабочий график

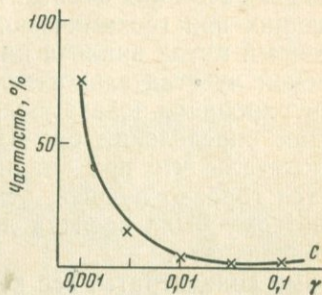


Рис. 2. Вариационная кривая концентраций золота в холостых пробах

Вопрос о заражении концентратов и его влиянии на результаты анализа имеет при достигнутой чувствительности большое значение. Для выяснения уровня заражения была проведена серия анализов «холостых проб». (Всего проанализировано 49 проб). В воду добавлялись все химические реактивы, применяемые для разложения и концентрирования в количествах, согласно прописи [3]. Полученные по обычной процедуре концентраты подвергались спектральному анализу. В концентратах, как правило, обнаруживалось золото, попадающее в них из реактивов и посуды. Фиксировавшиеся концентрации золота показаны на рис. 2. Проверка по критериям Колмогорова и Пирсона показала, что возникающие в результате заражения концентрации золота распределены по экспоненциальному закону [4]. Средний уровень заражения составляет $0,007\gamma$ с доверительными пределами (с 95% вероятностью) $0,0056$ и $0,0089\gamma$.

Абсолютная чувствительность метода проверялась путем анализа растворов золота, минуя процедуру концентрирования. Устойчиво фиксировались количества золота, начиная от $0,007\gamma$ и выше (в некоторых случаях отмечались $0,005\gamma$ Au). При отбираемой на анализ навеске пробы 20 г это дает относительную чувствительность $3,5 \cdot 10^{-8}\%$. Однако определение низких концентраций золота затрудняется вносимым в пробу заражением. На фоне среднего уровня заражения $0,007\gamma$ можно говорить о более или менее устойчивом определении золота, начиная с количеств $0,01\gamma$, что дает относительную чувствительность $5 \cdot 10^{-8}\%$.

Отсутствие систематической ошибки проверено методом добавок. Были получены следующие результаты (в γ):

Добавлено	Найдено (среднее из 4 определений)
0,01	0,01
0,03	0,04
0,1	0,09
0,3	0,28

Эти данные свидетельствуют, что цифры из таблицы, получаемые в результате анализа, отклоняются от действительных количеств золота случайным образом.

Воспроизводимость метода оценивалась путем повторного спектрального анализа зашифрованных проб по двум или нескольким параллельно взятым навескам. Определявшаяся таким образом воспроизводимость соответствовала воспроизводимости метода в целом, включая химическую часть (концентрирование) и спектральную, а также отбор навески. Дисперсионный анализ показал, что среднее квадратичное отклонение логарифмов концентраций по данным повторных анализов четырнадцати проб составляет $\sigma = 0,73$. Следует полагать, что большая величина дисперсии связана с самим анализом лишь частично, а в значительной степени она возникает в процессе отбора навески вследствие того, что золото распределено в пробах неравномерно. Проведенный нами аналитический расчет по данным определения золота радиоактивационным методом, приведенным в статье [1], также дал значительную величину $\sigma_{lgC} = 0,32$, что подтверждает сделанное предположение. Большая величина σ в нашем случае объясняется тем, что анализировались пробы из ореолов рассеяния (Тасеевское месторождение в Восточном Забайкалье, характеризующееся сравнительно большой крупностью частиц золота, соответственно, большей неравномерностью его распределения). На рис. 3 представлены данные

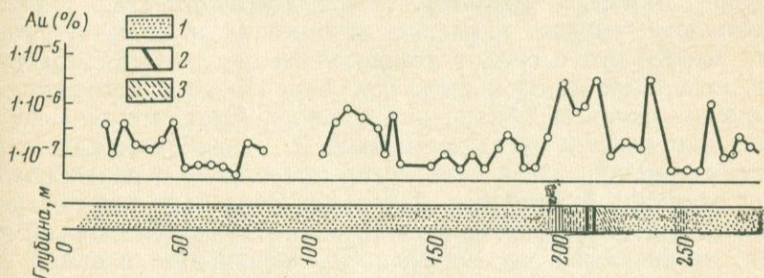


Рис. 3. График концентраций золота по одной из скважин Тасеевского месторождения (Восточное Забайкалье)

1 — осадочные породы (песчаники, гравелиты, конгломераты, фангломераты, дресвяники);
2 — зоны интенсивной трещиноватости пород; 3 — золотоносные кварцевые жилы

выполненного предлагаемым методом анализа проб по одной из буровых скважин Тасеевского месторождения. Эти данные соответствуют имеющимся геологическим представлениям. Кварцевые жилы и сопровождающие их зоны интенсивной трещиноватости характеризуются повышенными концентрациями золота, до $(1-5) \cdot 10^{-6}\%$. Во вмещающих их осадочных породах содержание золота большей частью колеблется в пределах $5 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-7}\%$ и лишь в единичных пробах достигает порядка $1 \cdot 10^{-6}\%$. Выявляются слои осадочных пород с различными содержаниями золота.

Литература

1. *Н. Т. Воскресенская, Н. Ф. Зверева, Л. Л. Ривкина.* Спектрохимическое определение золота в силикатных породах и минералах.— *Ж. анал. химии*, 1965, 25, вып. 12.
2. *Х. И. Зильберштейн.* О некоторых методах спектрального анализа растворов.— *Ж. техн. физики*, 1965, 25, вып. 8.
3. *В. В. Поликарпочкин, И. Я. Коротаяева, В. Н. Саранулова.* Новый метод анализа микроколичеств золота при геохимических поисках.— *Зав. лабор.*, 1967, № 3.
4. *Я. Б. Шор.* Статистические методы анализа и контроля качества и надежности. Изд-во «Сов. радио», 1962.

Точность спектрального анализа элементов-примесей в горных породах

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ПРАВИЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

С. В. Лончих

При оценке правильности результатов спектрографического анализа (как и других аналитических методов) решающее значение имеет знание «истинной» концентрации исследуемого элемента. В большинстве случаев установить «истинное» содержание того или иного металла в пробе не представляется возможным. В связи с этим при производстве измерений, сравнении результатов анализов, выполненных в различных лабораториях или различными аналитиками, задача, связанная с оценкой правильности определений, формулируется в несколько ином виде. Речь идет об оценке систематического расхождения в результатах анализа. Постановка подобного рода задач имеет весьма актуальное значение, в частности, при применении спектрального анализа в геологии и геохимии.

Существующие статистические приемы оценки точности позволяют сравнивать методики анализа, характеризующиеся не только одинаковой, но и различной точностью определений [1]. Применение критерия Стьюдента (t -критерий) позволяет довольно просто установить значимость различия между результатами анализов. Но этот способ применим только в том случае, если сравниваются концентрации, лежащие в узком интервале, соответствующем одному порядку измеряемых величин, например, сотым долям процента. В большинстве же случаев при оценке расхождения, особенно при разработке новых приемов анализа, производится сравнение измерений, лежащих в довольно широком интервале концентраций. В этом случае распределение ошибок анализа подчинено логарифмически нормальному закону и для применения t -критерия, при выявлении значимых различий, необходимо провести логарифмическое преобразование измеряемых величин или применить какой-либо соответствующий прием [2]. Использование формул, оперирующих с логариф-

мически нормальным распределением, несколько усложняет проведение такого рода оценки. В настоящей работе обосновывается применение простого способа оценки систематических расхождений в результатах спектрального анализа.

Обоснование способа

Рекомендуемый прием оценки основан на том, что при обработке наблюдений случайных величин в статистике применяют группирование результатов измерений. В основу группировки мы положили шкалы постоянной кратности, т. е. шкалы, кратность которых равна $c = \sqrt[k]{10}$, где k — целое число, большее или равное единице [3]. Использование для группировки таких шкал соответствует сохранению постоянной величины логарифма отношения концентраций определяемых элементов. В работе [3] было показано, что ошибки анализа, выраженные в единицах интервалов концентраций шкал постоянной кратности, описываются с помощью приближенного нормального распределения. Следовательно, при оценке результатов анализа, сгруппированных по шкалам постоянной кратности, могут быть применены все статистические критерии, разработанные для нормального распределения.

Известно также, что шаг группировки выбирается с учетом дисперсии наблюдаемой случайной величины σ^2 [4]. При этом, если шаг группировки h мал по сравнению с σ , то группировка в среднем не влияет на оценку математического ожидания наблюдаемой случайной величины и приводит лишь к некоторому увеличению оценки для дисперсии. Последнее учитывается с помощью поправки Шеппарда, равной $h^2/12$, которую обычно вычитают из оценки, полученной для дисперсии [5]. Такой подход «в среднем» может быть применим, если группировка не приводит к значительному смещению в оценке ошибок.

Л. Д. Мешалкин оценил порядок смещения математического ожидания в зависимости от шага группировки. Он показал, что этим смещением можно пренебречь даже при сравнительно грубой группировке, когда интервал группировки не превышает 1σ . При этом абсолютная величина смещения определяется из формулы [5]:

$$|\alpha| \lesssim 0,04h^3\sigma^{-2}. \quad (1)$$

Удобнее характеризовать смещение не абсолютной, а относительной величиной, т. е. $\beta = \alpha/\sigma$. Из (1) получим, что для нормального распределения при $h = \frac{1}{2}\sigma$ $|\beta| \approx 0,005$, а при $h = \sigma$ $|\beta| \approx 0,04$, т. е. величина смещения весьма незначительна и не будет влиять на оценку математического ожидания.

Для оценки математического ожидания и дисперсии сгруппированных результатов используем известные формулы [3]:

$$a = \frac{1}{n} \sum i n_i, \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum i^2 n_i - n a^2 \right) - \frac{1}{12}, \quad (3)$$

где n — общее число определений, i — интервал группировки, n_i — число случаев попадания в i -й интервал, $1/12$ — поправка Шеппарда на группировку, a — соответствует математическому ожиданию и характеризует сдвиг центра распределения, с помощью a представляется возможность установить наличие систематической ошибки (или расхождения) и оценить ее величину [3]. Для этого вычисляется

$$t = \frac{\sqrt{n} a}{\sigma}. \quad (4)$$

Когда $|t| \leq 2 + 1,4/(n-5)$ (при $n \geq 10$ и уровне значимости 0,95), то a является величиной незначимой и систематическая ошибка отсутствует.

Применение способа

Рассмотрим применение способа на примере. При разработке методики определения мышьяка в вольфрамовых концентратах проведено сравнение результатов спектрографического и химического методов анализа. Методика спектрального анализа разрабатывалась для области концентраций от сотых до 3%. В таблице приведены результаты сравнения.

В качестве основы для группировки возьмем шкалу, кратную $\sqrt[6]{10}$ (т. е. $c=1,47$). Для удобства представления результатов анализа в условных единицах этой шкалы запишем ее в виде:

1	0,01 — 0,015	9	0,22 — 0,32
2	0,015 — 0,022	10	0,32 — 0,47
3	0,022 — 0,032	11	0,47 — 0,69
4	0,032 — 0,047	12	0,69 — 1,0
5	0,047 — 0,069	13	1,0 — 1,5
6	0,069 — 0,10	14	1,5 — 2,2
7	0,10 — 0,15	15	2,2 — 3,2
8	0,15 — 0,22	16	3,2 — 4,7 и др.

С помощью таблицы результаты анализа, выраженные в весовых процентах, легко трансформировать в условные единицы интервалов концентраций. Такой таблицей удобно пользоваться при проведении подобных сравнений. Легко можно показать, что выбор для группировки шкалы, кратной $\sqrt[6]{10}$, не вносит существенных изменений в оценку величин a и σ .

Результаты сравнения спектрографических и химических определений As в вольфрамовых концентратах

№ п/п	Результаты анализа, %*		Результаты анализа в усл. единицах		Ошибка анализа
	спектральный	химический	спектральный	химический	
1	0,12	0,11	7	7	0
2	0,05	0,07	5	6	-1
3	0,15	0,15	8	8	0
4	0,06	0,06	5	5	0
5	0,072	0,07	6	6	0
6	0,10	0,10	7	7	0
7	0,096	0,10	6	7	-1
8	0,08	0,08	6	6	0
9	0,08	0,08	6	6	0
10	0,06	0,04	5	4	+1
11	0,11	0,10	7	7	0
12	0,22	0,17	9	8	1
13	0,32	0,27	10	9	+1
14	0,43	0,40	10	10	0
15	2,2	2,0	15	14	+1
16	1,12	1,08	13	13	0
17	1,60	1,70	14	14	0
18	0,54	0,52	11	11	0
19	0,12	0,12	7	7	0
20	0,15	0,16	8	8	0
21	0,11	0,10	7	7	0
22	0,09	0,08	6	6	0
23	0,11	0,10	7	7	0
24	0,10	0,12	7	7	0
25	0,13	0,13	7	7	0
26	0,14	0,17	7	8	-1
27	0,47	0,54	11	11	0
28	0,18	0,16	8	8	0
29	0,09	0,07	6	6	0
30	1,15	1,30	13	13	0
31	0,09	0,08	6	6	0
32	0,10	0,08	7	6	+1
33	0,07	0,07	6	6	0
34	0,14	0,08	7	6	+1
35	0,16	0,17	8	8	0
36	0,08	0,08	6	6	0
37	2,57	2,42	15	15	0
38	0,075	0,07	6	6	0
39	0,13	0,13	7	7	0
40	0,15	0,17	8	8	0
41	0,10	0,10	7	7	0
42	0,52	0,51	11	11	0
43	0,10	0,10	7	7	0

* Для оценки величины систематического расхождения методик анализа, за основу при сравнении принимались результаты спектрографических определений.

Примечание. Оценка $a = 0$; $\sigma = 0,36$.

Для расчета параметров a и σ из таблицы выписывается экспериментальное распределение ошибок анализа:

i	n_i	$n=43$
0	34	
+1	6	
-1	4	

При подсчете a и σ используем формулы (2) и (3).

$$a = \frac{1}{n} \sum i n_i = \frac{1}{43} [1 \cdot 6 + (-1) 3] = 0,07;$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum i^2 n_i - n a^2 \right) - \frac{1}{12} = \frac{1}{42} [(1)^2 \cdot 6 + (-1)^2 \cdot 3 - 43 (0,07)^2] - \frac{1}{12} = 0,13;$$

$$\sigma = 0,36.$$

Проверка значимости с помощью t критерия дает:

$$t = \frac{\sqrt{n} a}{\sigma} = \frac{\sqrt{43} \cdot 0,07}{0,36} \approx 1,45 < \frac{1,4}{43-5} \approx 2,03.$$

Следовательно, систематическое расхождение в результатах спектрального и химического анализов, равное $a=0,07$, незначимо. Таким образом, систематическое расхождение в результатах определения отсутствует и точность методики характеризуется с помощью ошибки воспроизводимости $\sigma=0,36$.

Выводы

1. Предложен простой прием оценки систематических ошибок (систематического расхождения) методик спектрального анализа.

2. Принятый способ обработки результатов анализа основан на группировке их по шкалам постоянной кратности. Не внося существенной ошибки в оценку точности метода (при $h \leq \sigma$), этот прием значительно облегчает и ускоряет расчеты.

3. Способ применим к любым интервалам сравниваемых концентраций. Универсальность способа заключается в том, что он пригоден для оценки точности как количественных, так и полуколичественных методик спектрального анализа, что особенно важно при использовании метода в геологии и геохимии для поисков и разведки полезных ископаемых.

Литература

1. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1961.
2. К. Doerffel. Zeitschrift für Analytische Chemie, 1962, 185, N 1.
3. С. В. Лончих, Л. Д. Мешалкин. Зав. лабор., 1964, 30, № 7, 851.
4. А. К. Митропольский. Техника статистических вычислений, Физматгиз, 1961.
5. А. Д. Мешалкин. Зав. лабор., 1964, 30, № 7, 857.

ВЛИЯНИЕ ДИСКРЕТНОСТИ ЗАПИСЕЙ НА ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Р. И. Дубов

Числовые записи результатов любых измерений всегда дискретны. В частности, если записи делаются с постоянным числом значащих цифр, то интервал дискретности равен единице последней значащей цифры.

До сих пор в литературе встречаются указания о том, что значащие цифры должны быть «обеспечены» точностью измерений, хотя согласно теории вероятностей всегда существует отличающаяся от нуля вероятность появления значений, выходящих за пределы любого интервала, если этот интервал находится внутри интервала физически возможных значений. Так, при измерении весовых концентраций любым методом можно считать «обеспеченным» лишь нахождение измеряемого значения в интервале с границами 0 и 100%.

Отсутствие численных требований к надежности доверительного интервала, определяемого интервалом дискретности записей, при стремлении исполнителей к «обеспечению» значащих цифр в результатах измерений привело в ряде случаев к чрезмерному завышению этого интервала. Особенно большое завышение, вошедшее в противоречие со здравым смыслом, было допущено в некоторых экспрессных методах в связи с мнением об их низкой точности (к тому же без строгого ее определения). В частности, это относится к экспрессному спектральному анализу.

А. П. Солововым было обращено серьезное внимание на важность вопроса о выборе интервала дискретности записей результатов спектрального анализа геохимических проб [6].

Чем больше интервалы дискретности записей, тем, при прочих равных условиях, надежнее определяется принадлежность измеряемого значения к конкретному интервалу, чаще совпадение результатов кратных измерений и, следовательно, меньше оценка погрешности, вычисляемой по обычным формулам через разности этих значений (при неизвестности истинных концентраций). Следовательно, при завышении интервала дискретности и явном уменьшении точности получаемых результатов численные оценки случайных погрешностей падают, что абсурдно.

Среднее из совпадающих результатов кратных измерений не может быть ближе к истинному значению, чем каждый из этих результатов. Вероятно, это было причиной наблюдавшихся примерно таких же отклонений средних значений от истинных, как у единичных результатов. При отсутствии анализа причин это, очевидно, в свою очередь породило высказывающееся многи-

ми исследователями [1 и др.] мнение о том, что вычисление среднего не может повысить точность результата по сравнению с исходными одиночными данными. В связи с этим существуют и рекомендации записывать среднее с тем же числом значащих цифр, какое имеют единичные результаты. Согласно же теории вероятностей, дисперсия среднего из m независимых значений некоторой величины в m раз меньше дисперсии этих значений, т. е. точность среднего повышается. Таким образом, отсутствие учета дискретности записей приводит к кажущемуся противоречию между учением об ошибках и теорией вероятностей.

Дискретность записей аналогична группированию. Поэтому здесь справедливо обоснование известной поправки Шеппарда на группирование. Приближенные оценки диапазонов некоторых искажений, вносимых в результаты измерений дискретностью записей, имеются также в работах [4, 5 и др.]. Обычно в связи с определенными ограничениями в исходных положениях эти искажения оцениваются как достаточно малые. В данной статье приводятся теоретические выкладки и простые приемы вычисления и устранения важнейших искажений, вызываемых дискретностью записей, без существенных ограничений в исходных положениях. Приводятся примеры, характерные для спектрального анализа геохимических проб и показывающие, что при определенных условиях упомянутые искажения бывают существенными.

Там, где это не может привести к заблуждениям, далее не делается различия в терминах для статистических параметров и их оценок, получаемых при измерениях.

Введем обозначения: ξ — истинное значение измеряемой величины; x — значения результатов измерений, которые были бы получены при недискретной записи; x_g — значения результатов измерений при фактической дискретной записи; i — номер интервала дискретности; x_i — конкретные фактически записываемые при измерениях значения середины интервалов дискретности; $\lambda = x_i - x_{i-1} = \text{const}$ — величина интервала дискретности, одинаковая для всех i ; $\sigma = \sigma(x)$ — среднеквадратическая случайная ошибка величин x . Величину λ/σ назовем относительной дискретностью. Предположим, что ошибки $\Delta x = x - \xi$ при недискретной записи результатов измерений были бы распределены по нормальному закону. (Для методов измерений, ошибки которых распределены по другому закону, в качестве ξ и x берется функция, ошибки значений которой распределены по нормальному закону. Например, при логарифмически нормальном законе распределения ошибок спектрального анализа это логарифмы измеряемых концентраций [2].)

Для удобства теоретических выкладок примем $\xi = 0$. Для ближайшего к ξ значения x_i возьмем $i = 0$ и расположим ось ox так, чтобы x_0 было справа от ξ (рис. 1), т. е. $x_0 - \xi = q\lambda > 0$, где $q \in (0; 0,5)$ — некоторая доля интервала дискретности.

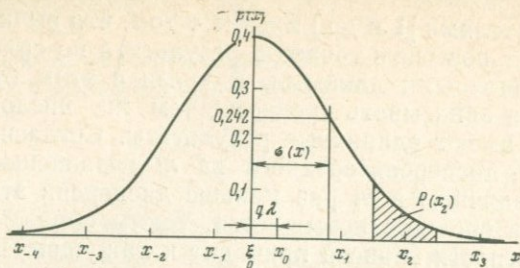


Рис. 1. К выводу формулы вероятности получения определенных дискретных значений результатов измерений

$p(x)$ — плотность вероятности получения x при недискретной записи результатов измерений; $\sigma(x)$ — среднее квадратичное отклонение значения x от истинной величины ξ ; q — доля интервала дискретности λ , на которую отклоняется ξ от ближайшего записываемого дискретного значения; $p(x_2)$ — вероятность дискретного значения x_2 , равная заштрихованной доле площади, ограничиваемой кривой $p(x)$ и осью ox

Тогда

$$x_i = (i + q)\lambda, \quad (1)$$

где i может принимать любые целые значения.

В связи с нормальностью распределения плотность вероятности появления x

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}},$$

а вероятность появления $x_i = y$ в результатах измерений:

$$P(x_i) = \int_{x_i - \frac{\lambda}{2}}^{x_i + \frac{\lambda}{2}} p(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{x_i - \frac{\lambda}{2}}^{x_i + \frac{\lambda}{2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (2)$$

Произведя замену $x/\sigma = y$ и используя интеграл вероятности

$$\Phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\frac{y^2}{2}} dy,$$

получаем из (2):

$$P(x_i) = \frac{1}{2} \left[\Phi\left(\frac{x_i + \frac{\lambda}{2}}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{x_i - \frac{\lambda}{2}}{\sigma}\right) \right]. \quad (3)$$

Или, согласно (1),

$$P(x_i) = \frac{1}{2} \left[\Phi \left(\left(i + q + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\lambda}{\sigma} \right) - \Phi \left(\left(i + q - \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\lambda}{\sigma} \right) \right]. \quad (4)$$

Если среднее арифметическое из результатов многократных измерений вычисляется с неограниченно большим числом значащих цифр (т. е. практически непрерывно) при использовании дискретных исходных данных, то согласно определению оно сходится по вероятности к величине

$$\bar{x}_g = \sum_{i=-\infty}^{\infty} x_i \cdot P(x_i) = \sum_{j=0}^{\infty} [x_j P(x_j) + x_{-j-1} P(x_{-j-1})]. \quad (5)$$

Поскольку здесь предполагается нахождение начала координат в точке ξ ($\xi=0$), то $\bar{x}_g = x_g - \xi = \Delta_{см}(\bar{x}_g)$, где $\Delta_{см}(\bar{x}_g)$ — величина смещения x_g , причем x_g смещается от ξ в сторону x_0 .

Деля (5) на λ и используя (1) и (4), получим удобное для теоретических построений безразмерное выражение смещения среднего в долях λ , не зависящее от положения начала координат:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{см}(\bar{x}_g)}{\lambda} &= \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ (j+q) \cdot \left[\Phi \left(\left(j + q + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{\sigma} \right) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \Phi \left(\left(j + q - \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\lambda}{\sigma} \right) \right] - (j-q+1) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[\Phi \left(\left(j - q + \frac{3}{2} \right) + \frac{\lambda}{\sigma} \right) - \Phi \left(\left(j - q + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{\sigma} \right) \right] \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

$\Delta_{см}(\bar{x}_g) = 0$ при $q=0$ или $q=0,5$ для всех $\frac{\lambda}{\sigma}$, так как в этих случаях значения x_i распределяются симметрично относительно ξ .

При $\frac{\lambda}{\sigma} \rightarrow \infty$ и $0 \leq q < 0,5$ в ряду выражения (6) равны нулю все члены с $j \geq 1$; член же с $j=0$ равен $q \cdot 2$ (так как выражение в первых квадратных скобках тогда равно $\Phi(\infty) - \Phi(-\infty) = 2$), что дает $\Delta_{см}(\bar{x}_g) / \lambda = q$.

Таким образом,

$$\lim_{\frac{\lambda}{\sigma} \rightarrow \infty} \frac{\Delta_{см}(\bar{x}_g)}{\lambda} = q, \quad (7)$$

причем приближение $\Delta_{см}(\bar{x}_g)$ к пределу происходит слева. Наглядно это можно представить с помощью рис. 1: с уменьшением σ по сравнению с λ кривая $p(x)$ сужается, и практически всем значениям x будет приписано ближайшее дискретное значение x_0 .

Как упоминалось, существует мнение, что точность среднего не выше точности отдельных результатов [1], в связи с чем

средние значения записываются с тем же числом значащих цифр, т. е. с тем же интервалом дискретности λ . Обозначим такое дискретное среднее из дискретных результатов через \bar{x}_{gg} .

Вполне очевидно, что наиболее вероятное значение \bar{x}_{gg} равно ближайшему к ξ дискретному значению x_0 . Следовательно, его смещение:

$$\Delta_{с.м}(\bar{x}_{gg}) = x_0 - \xi = q\lambda. \quad (8)$$

При измерениях большого числа величин ξ , которые могут занимать с равной вероятностью любое положение в интервале λ , можно полагать q распределенным статистически однородно в интервале $(0; 0,5)$, т. е. $\bar{q} = 0,25$ и $\bar{\Delta}_{с.м}(\bar{x}_{gg}) = 0,25$ при изменении $\Delta_{с.м}(\bar{x}_{gg})$ от 0 до 0,5.

Сравнивая (7) и (8), получаем:

$$\Delta_{с.м}(\bar{x}_g) \leq \Delta_{с.м}(\bar{x}_{gg}), \quad (9)$$

где при конечных λ/σ знак равенства относится лишь к случаю $q=0$, имеющему нулевую вероятность. Поэтому, как правило, вместо (9) можно полагать

$$\Delta_{с.м}(\bar{x}_g) < \Delta_{с.м}(\bar{x}_{gg}). \quad (10)$$

Следовательно, для уменьшения потери точности среднее должно записываться с таким числом значащих цифр, чтобы можно было пренебречь его дискретностью; точность же записей должна отображаться не числом значащих цифр, а более определенным указанием погрешности.

Положение \bar{x}_g по отношению к ближайшему дискретному значению единичных результатов измерений в долях λ выражается величиной

$$q' = \frac{|x_0 - \bar{x}_g|}{\lambda} = \left| \frac{x_0 - \xi}{\lambda} - \frac{\bar{x}_g - \xi}{\lambda} \right| = \left| q - \frac{\Delta_{с.м}(\bar{x}_g)}{\lambda} \right|. \quad (11)$$

Дисперсия результатов единичных измерений при $\xi=0$ и дискретной записи равна по определению

$$D(x_g) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} x_i^2 P(x_i) = \sum_{j=0}^{\infty} [x_j^2 \cdot P(x_j) + x_{-j-1}^2 \cdot P(x_{-j-1})]. \quad (12)$$

Подставляя в (12) выражения (1) и (4) и деля результат на λ^2 , находим:

$$\begin{aligned} \frac{D(x_g)}{\lambda^2} = & \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ (j+q)^2 \left[\Phi \left(\left(j+q + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\lambda}{\sigma} \right) - \right. \right. \\ & - \Phi \left(\left(j+q - \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{\sigma} \right) \right] + (j-q+1)^2 \left[\Phi \left(\left(j-q + \frac{3}{2} \right) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \frac{\lambda}{\sigma} - \Phi \left(\left(j-q + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\lambda}{\sigma} \right) \right] \right\}. \quad (13) \end{aligned}$$

Отсюда может быть найдена и $\sigma_g = \sigma(x_g)$ — средняя квадратическая ошибка дискретно записываемых результатов:

$$\frac{\sigma(x_g)}{\lambda} = \sqrt{\frac{D(x_g)}{\lambda^2}}. \quad (14)$$

Вполне очевидно, что при $\lambda/\sigma \rightarrow 0$ (с уменьшением относительной дискретности) $D(x_g) \rightarrow D(x)$, $\sigma(x_g) \rightarrow \sigma(x)$ для любых q ; при $\lambda/\sigma \rightarrow \infty$ (с увеличением относительной дискретности), согласно (13) и (14), $D(x_g) \rightarrow \lambda^2 q^2$, $\sigma(x_g) \rightarrow \lambda q$, причем приближение к указанным пределам происходит слева, т. е. ошибки получаемых результатов возрастают.

Если ξ неизвестно, то дисперсия результатов многократных измерений этой величины вычисляется как средний квадрат отклонения от вычисленных значений \bar{x}_{gg} или \bar{x}_g . На основании изложенного рассмотрим только последний вариант как более целесообразный. В таком случае оценка дисперсии сходится по вероятности к величине

$$D^*(x_g) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} (x_i - \bar{x}_g)^2 P(x_i) = \\ = \sum_{j=0}^{\infty} [(x_j - \bar{x}_g)^2 P(x_j) + (x_{-j-1} - \bar{x}_g)^2 P(x_{-j-1})].$$

Используя (1), (4), (5) и (6), получаем отсюда:

$$\frac{D^*(x_g)}{\lambda^2} = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \left(j + q - \frac{\Delta_{cm}(\bar{x}_g)}{\lambda} \right)^2 \left[\Phi \left(\left(j + q + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{\sigma} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \Phi \left(\left(j + q - \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\lambda}{\sigma} \right) \right] + \left(j - q + 1 + \frac{\Delta_{cm}(\bar{x}_g)}{\lambda} \right)^2 \times \right. \\ \left. \times \left[\Phi \left(\left(j - q + \frac{3}{2} \right) \frac{\lambda}{\sigma} \right) - \Phi \left(\left(j - q + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{\sigma} \right) \right] \right\}. \quad (15)$$

Соответствующая оценка средней квадратической погрешности:

$$\frac{\sigma^*(x_g)}{\lambda} = \sqrt{\frac{D^*(x_g)}{\lambda^2}}. \quad (16)$$

При $\lambda/\sigma \rightarrow 0$, как вполне очевидно, $D^*(x_g) \rightarrow D(x)$, $\sigma^*(x_g) \rightarrow \sigma(x)$. С другой стороны, в связи с равенством (7) из выражений (15) и (16) получаем:

$$\lim_{\frac{\lambda}{\sigma} \rightarrow \infty} D^*(x_g) = \lim_{\frac{\lambda}{\sigma} \rightarrow \infty} \sigma^*(x_g) = 0.$$

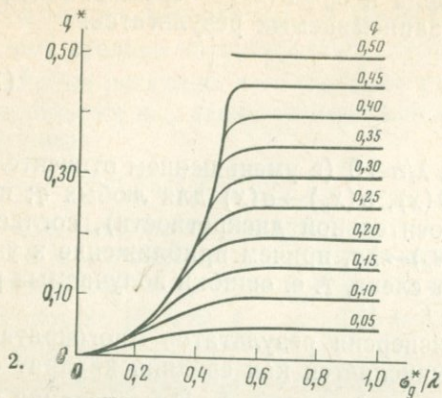
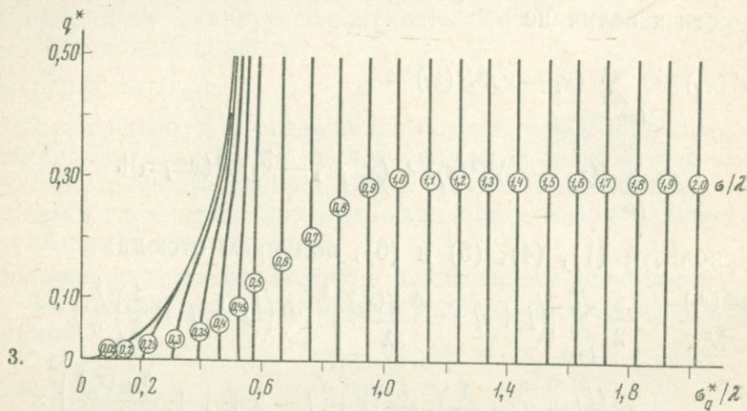


Рис. 2. Зависимость между σ_g^*/λ , q^* и q

Рис. 3. Зависимость между σ_g^*/λ , q^* и σ/λ

Рис. 4. Зависимость между σ_g^*/λ , q и σ/λ



Таким образом, с увеличением относительной дискретности записей оценки погрешности $\sigma^*(x_g)$ убывают, переставая отражать фактическую точность результатов.

Приведенные формулы содержат ряды, быстро сходящиеся при большой относительной дискретности, приводящей к существенным смещениям искомым оценок. Задаваясь различными парами значений q и σ/λ , нетрудно вычислить соответствующие зависимости. Некоторые из них показаны на рис. 2—4 (для тех значений λ/σ , когда поправки за дискретность заметны). С их помощью можно оценивать несмещенные q , σ/λ и σ_g/λ по оценкам, вычисленным с помощью формул, не учитывающих дискретности результатов измерений, а также определять оптимальный интервал дискретности.

Пример. В спектральной лаборатории, проводящей экспрессный спектральный анализ, были произведены многочисленные независимые определения концентраций олова в одной пробе. Анализ проводился с записью результатов по $k = \sqrt{10} \approx \approx 3,2$ -кратной шкале (в тысячных долях процента: 1; 3,2; 10 и т. д.).

Поскольку ошибки такого анализа распределены логарифмически нормально [2, 3, 5], то вычислялась средняя квадратическая ошибка полученных значений логарифмов концентраций по соответствующей формуле [2], не учитывающей дискретности результатов:

$$\sigma_g^* = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\lg C_i - \overline{\lg C})^2},$$

где m — число измерений, C_i — значение концентрации, полученное при i -м измерении;

$$\overline{\lg C} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \lg C_i.$$

Логарифм значения кратности k шкалы концентраций дает величину интервала дискретности линейной шкалы логарифмов концентраций $\lambda = 0,5$.

По результатам измерений найдено: $\overline{x}_g = \overline{\lg C} = 0,935$, т. е. ближайшее дискретное значение $\overline{x}_0 = 1$. Тогда $q^* = \frac{|0,935 - 1|}{0,5} = 0,13$.

Антилогарифм величины $\overline{\lg C}$ дает (в тысячных долях %) наиболее вероятное значение концентрации [2]: $\tilde{C} = 8,62$. Величина σ_g^* оказалась равной 0,179. Антилогарифм этого числа равен 1,51. Если бы такое значение было получено по недискретным данным, то оно показало бы, что в 68% случаев (соответственно широко используемому доверительному интервалу полушириной в одно среднеквадратическое отклонение) полученные значения

концентраций отличались бы от истины завышением или занижением не более, чем в 1,51 раза¹. Это соответствует относительной погрешности 51%.

По величине $\sigma_g^*/\lambda = 0,179 : 0,5 = 0,348$ и указанному выше значению q^* находим с помощью рис. 2: $q = 0,2$, т. е. $q\lambda = 0,1$. Откладывая это $q\lambda$ на числовой оси от значения x_0 в сторону \bar{x}_g , находим несмещенную оценку $\bar{x} = 1 - 0,1 = 0,9$. Ее антилогарифм дает (в тысячных долях %) несмещенное значение наиболее вероятной концентрации 7,95.

С помощью рис. 3 по указанным q^* и σ_g^*/λ находим $\sigma/\lambda = 0,27$, $\sigma = 0,27 \cdot 0,5 = 0,135$, а по этому значению и q , пользуясь рис. 4, — величину $\sigma_g/\lambda = 0,36$, $\sigma_g = 0,36 \cdot 0,5 = 0,18$. Таким образом, оценка погрешности (σ_g^*) в данном случае оказалась практически несмещенной: ее отличие от найденного значения фактической погрешности дискретных результатов (σ_g) можно объяснить неточностью использованных графических построений (более точны специальные подсчеты, которые можно делать с помощью вычислительных машин). Однако согласно рис. 3 и 4, имеются значительные области значений q^* и σ_g^*/λ , в которых нахождение несмещенных оценок затруднительно из-за слияния кривых с различными значениями параметров. Соответствующие затруднения с потерей точности возникают и при других способах нахождения оценок. В таких случаях по величине σ_g^* нельзя узнать действительную точность метода: при большой относительной дискретности, когда $\sigma/\lambda < 0,1$, а q^* мало (поскольку $q^* \rightarrow 0$ при любом $q < 0,5$, если $\lambda/\sigma \rightarrow \infty$), вычисленное σ_g^* , как видно на рисунке, может быть во сколько угодно раз меньше действительной погрешности метода. Возрастает при этом и неопределяемое смещение \bar{x}_g . (Затруднения в считывании несмещенных оценок чувствуются уже в приведенном примере.) При дискретной записи среднего (с интервалом λ) искажения еще более возрастают, а σ_g^* быстро стремится к нулю с увеличением λ .

В то же время по рисункам видно, что при $\lambda \approx 0,7 \sigma_g \div 1 \sigma \approx 0,7 \sigma_g^* \div 1 \sigma^*$ смещениями оценок \bar{x}_g и σ_g^* можно пренебречь для многих практических целей. Такая дискретность записей легко осуществима, так как величина $0,7 \sigma \approx 0,7 \sigma_g^*$ — это общая вероятная ошибка метода, превышающая ошибку отсчета результата. Не следует лишь при отсчете результата искусственно закруглять получаемые значения, как это часто делается для увеличения их воспроизводимости. Точность же результатов измерений должна отражаться указанием вычисленных погрешностей (σ_g), а не числом значащих цифр (или величиной λ), как это говорилось уже в отношении \bar{x}_g .

¹ Систематическая ошибка предполагается исключенной.

В частности, в описанном примере величина σ_g может быть снижена практически до величины σ при использовании 1,2÷1,5-кратного интервала записей результатов, что делается в некоторых лабораториях, проводящих экспрессный спектральный анализ [6]. Нетрудно подсчитать, что в приведенном примере это привело бы к уменьшению относительной погрешности значений концентраций с 51 до 38%, соответственно величине σ . На практике встречаются еще значительно большие возможности в этом отношении.

В некоторых случаях выгодно увеличение λ для упрощения статистических подсчетов. Исходя из желаемой точности, по приведенным рисункам нетрудно определить возможное закругление, не приводящее к недопустимым смещениям оценок.

Найденные зависимости могут быть использованы также при статистической обработке специально группированных данных.

При оценке ошибок измерений по традиции нередко вычисляется не средняя квадратическая, а средняя абсолютная погрешность. Математическое ожидание ее оценки равно по определению

$$|\overline{\Delta(x_g)}| = \sum_{i=-\infty}^{\infty} |x_i - \xi| \cdot P(x_i).$$

Если же вместо ξ используется \bar{x}_g , то получаемая оценка сходится по вероятности к значению

$$|\overline{\Delta^*(x_g)}| = \sum_{i=-\infty}^{\infty} |x_i - \bar{x}_g| \cdot P(x_i).$$

Используя выражения (1) и (4), нетрудно найти удобные для теоретических построений безразмерные выражения $|\overline{\Delta(x_g)}|/\lambda$ и $|\overline{\Delta^*(x_g)}|/\lambda$, подобно тому, как это было сделано в отношении оценок дисперсий.

Для оценки средних величин ошибок в широком диапазоне измеряемых значений применяется двукратное измерение большого числа значений ξ . Тогда можно считать, что значения q равномерно распределены в интервале от 0 до 0,5. Проведя по выведенным формулам вычисления для таких q , можно найти средние значения выраженных в долях λ оценок погрешностей при различных величинах относительной дискретности или обратной ей величины σ/λ . Названные средние оценки соответствующих погрешностей обозначим дополнительным индексом (одновременно опуская для краткости указание аргумента x_g): $\sigma_{g, \text{cp}}$, $\sigma_{g, \text{cp}}^*$, $|\overline{\Delta_g}|_{\text{cp}}$, $|\overline{\Delta_g^*}|_{\text{cp}}$.

По приведенным выше формулам нетрудно построить графические зависимости между $|\overline{\Delta_g}|_{\text{cp}}/\lambda$, $\sigma_{g, \text{cp}}/\lambda$ и σ/λ , между

$|\overline{\Delta_g}|_{cp}/\lambda$, $\sigma_{g, cp}^*/\lambda$ и σ/λ , а, следовательно, и между $|\overline{\Delta_g}|_{cp}/\lambda$, $\sigma_{g, cp}/\lambda$ и $|\overline{\Delta_g^*}|_{cp}/\lambda$, $\sigma_{g, cp}^*/\lambda$. Вторая и последняя из этих зависимостей показаны на рис. 5 и 6.

Заметим, что при большой относительной дискретности известное для нормального распределения соотношение $|\overline{\Delta}| = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \times$

$\times \sigma \approx 0,8\sigma$ несколько нарушается: при $\lambda/\sigma \rightarrow \infty$ величина $|\overline{\Delta_g}|_{cp}$ стремится к $0,25\lambda$, поскольку при этом практически всем ξ приписывается ближайшее дискретное значение, от которого значения

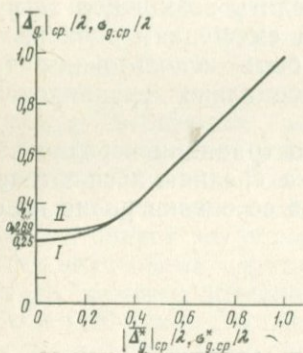


Рис. 5. Кривая зависимости между $|\overline{\Delta_g}|_{cp}/\lambda$ и $|\overline{\Delta_g^*}|_{cp}$ (I) и кривая зависимости между $\sigma_{g, cp}/\lambda$ и $\sigma_{g, cp}^*/\lambda$ (II)

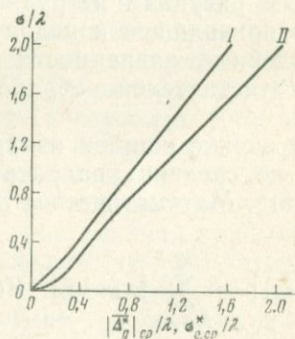


Рис. 6. Кривая зависимости между σ/λ и $|\overline{\Delta_g^*}|_{cp}/\lambda$ (I) и кривая зависимости между σ/λ и $\sigma_{g, cp}^*/\lambda$ (II)

ξ в действительности отличаются равновероятно на любое значение из интервала $(0; 0,5\lambda)$, т. е. в среднем на $0,25\lambda$. Предельная величина $\sigma_{g, cp} = \sqrt{D_{g, cp}}$ определяется аналогично: при $\lambda/\sigma \rightarrow \infty D_{g, cp}$ равна математическому ожиданию величины $(\xi - x_0)^2$, причем разность $\xi - x_0$ равномерно распределена в интервале $(0; 0,5\lambda)$. Расчет показывает, что предельное значение $\sigma_{g, cp}$ при $\lambda/\sigma \rightarrow \infty$ равно $0,289\lambda$, т. е. при названном пределе получаем соотношения: $|\overline{\Delta_g}|_{cp} = 0,865 \sigma_{g, cp}$; $\sigma_{g, cp} = 1,156 |\overline{\Delta_g}|_{cp}$.

Найденные зависимости легко использовать для получения несмещенных оценок погрешностей по тем, которые получаются по обычным вычислительным формулам, не учитывающим дискретности записей.

Пример. Одна из спектральных лабораторий выдавала результаты спектрального анализа в $3 \div 3,3$ -кратной градации (в тысячных долях %: 1; 3; 10 и т. д.), т. е. $k=3,2$. Точность измерений оценивалась по результатам двукратного анализа проб с различными концентрациями:

$$\overline{|\Delta_g^*|}_{\text{ср}} = \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_{i=1}^n |\lg C_{1i} - \lg C_{2i}|, \quad (17)$$

где n — число проб, подвергнутых двукратному анализу; C_{1i} — значение концентрации, полученное при первом анализе i -й пробы; C_{2i} — значение концентрации, полученное при втором независимом анализе той же пробы в прежних условиях.

Можно показать, что формула (17) следует непосредственно из определения несмещенной оценки средней абсолютной погрешности логарифмов концентраций¹ при недискретных результатах измерений.

При подсчетах погрешности анализа на медь величина $|\overline{\Delta_g^*}|_{\text{ср}}$ оказалась равной 0,0501. Антилогарифм этого значения показывает [2], что среднее (геометрическое) случайное относительное отклонение результатов в сторону завышения от истинных значений составляло бы 1,12 раз, если бы результаты были недискретными. Поскольку в данном случае $\lambda = 1g$, $k \approx 0,5$, то $|\overline{\Delta_g^*}|_{\text{ср}}/\lambda \approx 0,1$. Согласно рис. 5, это соответствует значению $|\overline{\Delta_g^*}|_{\text{ср}}/\lambda \approx 0,26$, т. е. в действительности средняя абсолютная погрешность определения логарифмов концентраций равна $|\overline{\Delta_g}|_{\text{ср}} \approx 0,26 \cdot 0,5 = 0,13$, а случайное завышение или занижение концентраций, равное антилогарифму этой величины, составляет $\delta_{g, \text{ср}} = 1,35$ раз.

По рис. 6 находим соответствующее полученной величине $|\overline{\Delta_g^*}|_{\text{ср}}/\lambda$ значение $\sigma/\lambda = 0,08$, т. е. $\sigma = 0,04$, а относительная дискретность $\lambda/\sigma = 12,5$. Это означает, что при уменьшении относительной дискретности записей средняя абсолютная погрешность измерения логарифмов концентраций при примененном методе могла бы быть сниженной, при прочих равных условиях, до величины $|\overline{\Delta}|_{\text{ср}} = 0,8$, $\sigma = 0,032$. Антилогарифм этого значения дает $\delta_{\text{ср}} = 1,08$. Сопоставление величин $\delta_{g, \text{ср}}$ и $\delta_{\text{ср}}$ показывает, что средняя относительная погрешность измерения концентрации² в принципе может быть снижена в данном случае с 35 до 8% за счет одного лишь уменьшения дискретности записей. Улучшение же методики (т. е. дальнейшее уменьшение σ) при данном интервале дискретности не может быть эффективным для повышения точности результатов: при $\sigma \rightarrow 0$ и сохранении λ величина $|\overline{\Delta_g}|_{\text{ср}}/\lambda$ здесь может быть снижена лишь с 0,26 до 0,25, поэтому в данном случае целесообразно только уменьшение λ .

¹ В работе [2], дававшей первое приближение к несмещенной оценке этой погрешности, был упущен множитель 2, стоящий в знаменателе выражения (17).

² В том смысле, в каком она определена в работе [2].

Другая спектральная лаборатория выдавала результаты спектрального анализа в примерно $k=1,22$ -кратной градации (в тысячных долях %: 1; 1,2; 1,5; 2; 2,5 и т. д.), т. е. $\lambda=0,086$. При аналогичных подсчетах погрешности спектрального анализа на медь здесь было найдено: $|\Delta_g^*|_{cp}=0,081$, т. е. $|\Delta_g^*|_{cp}/\lambda=0,98$. Тогда, согласно рис. 1, $|\Delta_g|_{cp}/\lambda \approx 1,0$, т. е. $\lambda/|\Delta_g|_{cp}=0,086$. По рис. 2 находим: $\sigma/\lambda \approx 1,2$, т. е. $\sigma \approx 0,1$, относительная дискретность $\lambda/\sigma \approx 0,8$, $|\Delta|_{cp} \approx 0,8$, $\sigma \approx 0,083$. Антилогарифмы величин $|\Delta_g^*|_{cp}$, $|\Delta_g|_{cp}$ и $|\Delta|_{cp}$ равны, соответственно, $\delta_g^* \approx \delta_g \approx \delta \approx 1,20$, т. е. подчитанная оценка правильно отражает фактическую погрешность (равную примерно 20% от измеряемой величины).

Дальнейшее уменьшение относительной дискретности здесь не может привести к существенному улучшению точности. Следовательно, вторая лаборатория выбрала дискретность, близкую к оптимальной при ее методике, и дальнейшее повышение точности спектрального анализа в случае надобности здесь следует вести главным образом за счет изменения методики.

Заметим, что, согласно полученным данным, первая лаборатория имеет бóльшую фактическую погрешность, чем вторая, в то время как подсчеты, проведенные ранее без учета дискретности результатов, давали меньшую величину оценки погрешности. Однако при уменьшении интервала дискретности первая лаборатория может достичь большей точности, чем вторая, без существенных изменений методики работ.

При измерении концентрации в пробе визуальным сопоставлением ее спектра со спектрами эталонов для уменьшения дискретности результатов может понадобиться также уменьшение интервала дискретности для эталонов. Поскольку спектры полного комплекса эталонов при экспрессном анализе фотографируются относительно редко, это, как показал опыт, не влияет существенно на производительность и стоимость работ.

По рис. 5 и 6, как и по предыдущим, видно, что при λ , примерно равном и меньшем σ , искажающем влиянием дискретности записей в первом приближении можно пренебречь (это согласуется и с более ранними оценками пределов искажений при $\lambda < \sigma$ в работе [5]). В частности, при рядовом спектральном анализе геохимических проб при существующих требованиях можно, вероятно, не изменять λ , если она не превышает $1 \div 2$. Поскольку $\sigma_g^* \leq \sigma$, то быстрым и надежным способом оценки правильности выбора интервала дискретности является сравнение λ с вычисляемой по обычным (не учитывающим дискретность) формулам оценки σ_g^* (или $\sigma_{g, cp}^*$): величина λ является завышенной, если σ_g^* (или $\sigma_{g, cp}^*$) меньше половины ее. Аналогично можно воспользоваться вычисленной по результатам контрольных измерений величиной $|\Delta_g^*|$ или $|\Delta_g^*|_{cp}$. Если желаемое изменение λ технически трудно, то следует использовать описанные поправки.

Автор выражает признательность И. И. Степанову и А. П. Соловову за обсуждение работы, а также Е. Н. Урановой за помощь в вычислениях и оформлении.

Литература

1. М. А. Великанов. Ошибки измерения и эмпирические зависимости. Л., Гидрометеорологическое изд-во, 1962.
2. Р. И. Дубов. Систематическая обработка результатов вещественного анализа геохимических проб (вычисление погрешностей при геохимических исследованиях).—Сб. избранных лекций по геохимическим методам поисков рудных месторождений. Алма-Ата, 1963.
3. С. В. Лонцих, Л. Д. Мешалкин. Об оценке результатов полуколичественного спектрального анализа.—Зав. лабор., 1964, № 7.
4. Л. Кубачек. Оценка точности измерения при экспериментальных методах.—Измерит. техника, 1965, № 3.
5. Л. Д. Мешалкин. Выбор шкалы для представления результатов полуколичественного спектрального анализа.—Зав. лабор., 1964, № 7.
6. А. П. Соловов. Спектральный анализ при геохимических поисках.—Разведка и охрана недр, 1965, № 8.

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ОШИБОК ИЗМЕРЕНИЙ

Р. И. Дубов

Распространенным методом оценки точности измерений является проведение контроля и сопоставление результатов различных серий измерений, полученных разными лабораториями и исполнителями, иногда — разными методами. При этом результаты различных серий считаются либо равноточными, либо одна из серий принимается в качестве эталонной. Например, результаты спектрального анализа совокупности проб считаются хорошими, если они близки к результатам химического анализа тех же проб. В обоих названных случаях фактическое соотношение погрешностей различных серий измерений остается неизвестным. Между тем, как показали специальные исследования, бывают случаи, когда контролирующие лица и лаборатории, а также так называемые точные методы дают результаты измерений с большими ошибками, чем контролируемые. Особенно много трудностей при традиционных оценках сопряжено с выяснением систематических погрешностей.

Далее для краткости в тех случаях, когда это не может привести к недоразумениям, оценки погрешностей мы будем называть так же, как погрешности. Кроме того, будем полагать, что записи результатов измерений ведутся с достаточно малой дискретностью для применения формул, не учитывающих ее (о влиянии дискретности записей говорится в другой статье, помещенной в этом же сборнике).

Ошибки результатов измерений разными методами могут по-разному зависеть от измеряемых величин. Например, абсолютные ошибки весового и объемного методов классического химического анализа считаются в среднем одинаковыми во всем диапазоне измеряемых величин. При спектральном же анализе абсолютные ошибки обычно растут с ростом измеряемых величин, что заметно, если диапазон этих величин достаточно широк. Так, концентрации 0,001 и 0,002% для многих химических элементов различаются примерно так же легко, как 0,1 и 0,2%, хотя абсолютное различие во втором случае в 100 раз больше. Устойчива здесь абсолютная ошибка оценок логарифмов концентраций.

В совокупности с некоторыми другими свойствами ошибок измерений такие явления приводят к нормальному распределению ошибок при классическом химическом анализе и логнормальному — при спектральном [3]. Как показали специальные исследования автора, приближенно логнормально распределены ошибки также при колориметрическом и полярографическом методах анализа. Это связано с определенными физическими законами, действующими при измерениях [1].

Отклонение от нормального закона распределения ошибок измерений многими методами долго ускользало от внимания исследователей, вероятно, в связи с тем, что обычно определялась непротиворечивость теоретического закона фактическому по статистическим критериям при низком уровне значимости, небольшом числе измерений и проведении их для одной измеряемой величины. При таких условиях многие виды распределений ошибок измерений мало отличаются от нормального, особенно если средняя квадратическая погрешность мала по сравнению с измеряемой величиной. Это следует из известных положений математической статистики [2]. Вычисление же средних значений ошибок или расхождений результатов при кратных измерениях величин из широкого диапазона легко обнаруживает зависимость между ошибками и измеряемыми величинами. Влияние этого явления на оценки погрешностей оказалось существенным.

Случайные ошибки равновероятно завышают или занижают результат измерений x . Следовательно, несмещенной оценкой для ξ при многократных ее измерениях является медианное значение x . Обозначим его $x_{\text{ме}}$. Только при симметричных распределениях $x_{\text{ме}}$ совпадает с \bar{x} — средним арифметическим значением x , которое часто берется по традиции в качестве оценки для ξ . При логнормальном распределении значение \bar{x} смещено относительно $\xi \approx x_{\text{ме}}$; как следует из общей теории для оценок случайных величин [2], величина смещения в данном случае равна

$$\Delta_{\text{см}} = \bar{x} - \xi \approx \bar{x} - x_{\text{ме}} = x_{\text{ме}} \left(10^{\frac{D(\lg x)}{2M}} - 1 \right), \quad (2)$$

где $D(\lg x)$ — дисперсия логарифмов x при постоянном ξ ; $M = \lg e = 0,4343$.

$\Delta_{с.м.}$ обычно истолковывается как систематическая ошибка. В действительности же, как видим, она обусловлена величиной $D(\lg x)$, т. е. случайными ошибками. Представим это наглядно: пусть концентрация некоторого элемента в пробе $\xi = 6$ усл. ед., а при экспрессном спектральном анализе получены значения $x = 2$ и 18 , отличающиеся от истины в 3 раза, соответственно, в сторону занижения и завышения, т. е. систематической ошибки нет. Однако $\bar{x} = (2 + 18)/2 = 10$, т. е. среднее арифметическое из x завышено. Среднее же геометрическое из x , которое при логнормальном распределении x сходится, по вероятности, к $x_{ме}$, соответствует истине без смещения: $\tilde{x} = \sqrt{2 \cdot 18} = 6$.

В связи с этим при оценке ошибок формулы, обычно применяемые в предположении удовлетворения ошибок нормальному закону, должны быть несколько изменены: вместо результатов измерений в них нужно подставить $u(x)$, где u — функция, ошибки которой распределены нормально. При нормальном распределении ошибок $\Delta x = x - \xi$ принимается $u(x) = x$, при логарифмически нормальном — $u(x) = \lg x$.

Пусть x_{i1} и x_{i2} — результаты, соответственно, первой и второй серий измерений i -й величины ($i = 1, 2, \dots, n$). Некоторые из x_{i1} или x_{i2} могут совпадать для разных i — если в одной из серий измерений соответствующая величина измерялась несколько раз, а в другой серии — только один раз и это одно значение сопоставляется с разными результатами другой серии измерений. Это дает возможность выразить одной формулой ошибки для разных случаев — сопоставления результатов многократных измерений одной величины или двукратных измерений многих величин, а также всех промежуточных случаев.

Тогда систематическое расхождение значений определяется формулой:

$$\begin{aligned} \Delta_{с1,2} &= \Delta_c(u(x)) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (u(x_{i1}) - u(x_{i2})) = \\ &= \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n u(x_{i1}) - \sum_{i=1}^n u(x_{i2}) \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

При $u(x) = \lg x$ отсюда следует:

$$\Delta_{с1,2} = \lg \left(\prod_{i=1}^n \frac{x_{i1}}{x_{i2}} \right)^{1/n}.$$

Беря антилогарифм этого выражения, получаем:

$$\delta_{c1,2} = 10^{\Delta c 1,2} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n \frac{x_{i1}}{x_{i2}}},$$

т. е. антилогарифм величины $\Delta c_{1,2}$, вычисленной для логарифмов по формуле (3), дает наглядную величину $\delta_{c1,2}$ —систематическое относительное расхождение результатов измерений. $\delta_{c1,2}$ показывает, во сколько раз в среднем (геометрическом) результаты первой серии измерений больше результатов второй серии измерений. Если в качестве x_{i2} взяты известные величины ξ_i , то $\Delta c_{1,2}$ при $u(x) = x$ есть Δc —систематическая ошибка результатов измерений, а при $u(x) = \lg x$ —систематическая ошибка их логарифмов. В последнем случае $\delta_{c1,2} = \delta_c$ —относительное систематическое отклонение результатов измерений x_{i1} от истинных значений.

Часто истинные величины неизвестны. Раньше предполагалось, что нахождение систематических ошибок по результатам измерений в таких случаях невозможно. Однако можно доказать, что эта задача является выполнимой, если производится сравнение результатов измерения одних и тех же величин методами с резко различными законами распределения ошибок. Ограничиваясь рамками статьи, мы приведем здесь один из наглядных способов, применимых при сопоставлении методов с наиболее распространенными нормальными и логнормальными законами распределения ошибок: для других условий этот способ может быть легко обобщен с соответствующими изменениями.

Пусть при измерениях методом N с нормальным законом распределения ошибок (например, весовым химическим методом вещественного анализа) при измерениях неизвестных величин ξ_1 и ξ_2 получены, соответственно, совокупности результатов: $\{x_{j1}\}$ и $\{x_{j2}\}$, где $j_1 = 1, 2, \dots, n_1$, $j_2 = 1, 2, \dots, n_2$. При измерениях тех же величин методом L с логнормальным распределением ошибок (например, спектральным методом вещественного анализа) получены, соответственно, совокупности результатов $\{y_{j1}\}$ и $\{y_{j2}\}$, где $j_1 = 1, 2, \dots, l_1$; $j_2 = 1, 2, \dots, l_2$.

По этим четырем совокупностям результатов могут быть вычислены оценки измеряемых величин:

$$x_{1Me} = \bar{x}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{j_1=1}^{n_1} x_{j1},$$

$$x_{2Me} = \bar{x}_2 = \frac{1}{n_2} \sum_{j_2=1}^{n_2} x_{j2};$$

$$y_{1Me} = \tilde{y}_1 = \sqrt[l_1]{\prod_{j_1=1}^{l_1} y_{j1}},$$

$$y_{2Me} = \tilde{y}_2 = \sqrt[l_2]{\prod_{j_2=1}^{l_2} y_{j2}}$$

(практически проще проводить вычисления по формуле

$$\lg \tilde{y}_1 = \frac{1}{l_1} \sum_{i=1}^{l_1} \lg y_{1i};$$

антилогарифм полученного значения равен \tilde{y}_1 . Аналогично получается \tilde{y}_2).

При определенных n_1, n_2, l_1, l_2 (в зависимости от величины случайных ошибок), в силу уменьшения дисперсии среднего с числом входящих в него результатов единичных измерений, можно считать полученные оценки $x_{1Me}, x_{2Me}, y_{1Me}, y_{2Me}$ свободными от существенных случайных ошибок. В связи с возможным наличием систематических ошибок, соответственно законам распределения для методов, величины x_{1Me} и x_{2Me} отличаются от неизвестных истинных значений на одну и ту же неизвестную величину Δ_{CN} , а y_{1Me} и y_{2Me} отличаются от них в одно и то же неизвестное число раз δ_{CL} , т. е. можно составить четыре уравнения с четырьмя неизвестными:

$$x_{1Me} - \Delta_{CN} = \xi_1; \quad x_{2Me} - \Delta_{CN} = \xi_2;$$

$$y_{1Me}/\delta_{CL} = \xi_1; \quad y_{2Me}/\delta_{CL} = \xi_2;$$

отсюда

$$\Delta_{CN} = \frac{x_{1Me}y_{2Me} - x_{2Me}y_{1Me}}{y_{2Me} - y_{1Me}}; \quad (4)$$

$$\delta_{CL} = \frac{y_{1Me} - y_{2Me}}{x_{1Me} - x_{2Me}}; \quad (5)$$

$$\xi_1 = \frac{x_{1Me} - x_{2Me}}{y_{1Me} - y_{2Me}} \cdot y_{1Me}; \quad (6)$$

$$\xi_2 = \frac{x_{1Me} - x_{2Me}}{y_{1Me} - y_{2Me}} \cdot y_{2Me}. \quad (7)$$

Если, например, при использовании метода N для вещественного анализа двух проб были найдены для них средние арифметические значения концентраций некоторого элемента из результатов многократных определений $\bar{x}_1 = 0,190\%$ и $\bar{x}_2 = 2,562\%$, а по результатам многократных измерений концентраций того же элемента методом L найдены, соответственно, средние геометрические значения $\tilde{y}_1 = 0,17\%$ и $\tilde{y}_2 = 2,11\%$, то, подставляя эти значения в качестве оценок соответствующих медианных величин в формулы (4) — (7), получаем:

$$\Delta_c = \frac{0,19 \cdot 2,11 - 2,56 \cdot 0,17}{+1,94} = \frac{0,401 - 0,435}{+1,94} = \frac{-0,034}{+1,94} = -0,018\%;$$

$$\delta_c = \frac{-1,94}{-2,37} = 0,82;$$

$$\xi_1 = \frac{-2,37}{-1,94} \cdot 0,17 = 1,22 \cdot 0,17 = 0,208\%;$$

$$\xi_2 = \frac{-2,37}{-1,94} \cdot 2,11 = 2,58\%.$$

Таким образом, найдено, что результаты метода N систематически завышены на $-0,018\%$ (т. е. занижены на $0,018\%$), а результаты метода L систематически завышены в $0,82$ раза (т. е. занижены в $1 : 0,82 = 1,22$ раза).

Вычисление случайных ошибок также наиболее просто, когда известны ξ . Следует лишь учитывать, что для получения оценок тех погрешностей, которые характерны для рядовых измерений, исполнитель не должен знать ни о величинах ξ , ни о том, когда ему эти величины даются для контроля: опыт показал, что даже при знании лишь времени контроля тщательность выполнения измерений увеличивается и оценки ошибок оказываются значительно (иногда в несколько раз) ниже обычных. Нельзя также исключать из подсчетов ошибок какие бы то ни были результаты измерений, если они не исключаются и при отсутствии контроля.

При значении ξ_i ($i=1, 2, \dots, n$) и логнормальном распределению ошибок, как вполне очевидно, случайная средняя абсолютная погрешность логарифмов концентраций может вычисляться по формуле:

$$|\overline{\Delta}| = |\overline{\Delta u(x)}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |u(x_i) - u(\xi_i) - \Delta_c|, \quad (8)$$

а средняя квадратичная:

$$\sigma = \sigma(u(x)) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (u(x_i) - u(\xi_i))^2}. \quad (9)$$

Если распределение $u(x)$ заведомо строго нормально, то $\sigma = 1,25 |\overline{\Delta}|$, что можно использовать, поскольку $|\overline{\Delta}|$ вычисляется проще, чем σ .

При $u(x) = \lg x$ антилогарифмы значений σ и $|\overline{\Delta}|$ дают соответствующие средние случайные относительные отклонения результатов измерений от истинных значений: $\delta_\Delta = 10 |\overline{\Delta}^{(\lg x)}|$ и

$\delta_\sigma = 10^{\sigma(\lg x)}$. Делением и умножением результата измерений x на δ_Δ находятся нижний и верхний пределы доверительного интервала надежности 0,576, а делением и умножением x на δ_σ — аналогичные границы доверительного интервала надежности 0,683, соответственно доверительным интервалам $\pm \overline{|\Delta|}$ и $\pm \sigma$ для нормально распределенных значений $\lg x$.

В отличие от систематических случайные ошибки, как известно, могут быть оценены и при незнании истинных значений измеряемых величин сравнением результатов кратных измерений. Используемые для этого формулы отличаются от формул, применяемых при известных ξ_i . Как известно, это связано со смещением (средним уменьшением) отклонений от среднего из результатов измерений по сравнению с отклонением от истинного значения. При двух сериях измерений, как легко показать из известных формул, несмещенная оценка средней квадратической погрешности может быть вычислена так:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{2(n-1)} \sum_{i=1}^n [u(x_{i1}) - u(x_{i2}) - \Delta_{c1,2}]^2}. \quad (10)$$

Для этого $\Delta_{c1,2}$ вычисляется только в случае, если измерения не рандомизированы между собой (проведены в виде двух отдельных по времени или условиям серий). В случае же рандомизации первых и вторых измерений они объединяются в одну серию, и принимается $\Delta_{c1,2} = 0$. Тогда вместо $n-1$ в выражении (10) подставляется n .

Получение несмещенной оценки $\overline{|\Delta|}$ при незнании значений ξ_i в литературе не освещено. При допущении аналогии между смещениями оценок $\overline{|\Delta|}$ и σ , как можно показать, получается формула:

$$\overline{|\Delta|} = \frac{1}{\sqrt{2n(n-1)}} \sum_{i=1}^n |u(x_{i1}) - u(x_{i2}) - \Delta_{c1,2}|. \quad (11)$$

Как показали пробные расчеты с проверкой соотношения $\sigma = 1,25 \overline{|\Delta|}$, эта формула не дает больших искажений. Однако при ответственных вычислениях для дисперсионного анализа, вероятно, предпочтительнее находить σ непосредственно по формуле (10). Формулы (10) и (11) дают случайные погрешности, средние для первой и второй серий измерений. Если эти серии проводятся в условиях, настолько различных, что можно предполагать и различие случайных погрешностей, то необходимо знать раздельно погрешности каждой серии $\sigma_1 = \sigma(u(x_1))$, $\overline{|\Delta|}_1 = \overline{|\Delta u(x_1)|}$ и $\sigma_2 = \sigma(u(x_2))$, $\overline{|\Delta|}_2 = \overline{|\Delta u(x_2)|}$. Выведем для этого нужные формулы.

На основании теоремы о дисперсии суммы случайных величин, дисперсии значений $u(x) = u(\xi) + \Delta u(x)$ в первой и второй сериях измерений определяются формулами:

$$D(u(x_1)) = D(u(\xi)) + D(\Delta u(x_1)) + 2K(u(\xi), \Delta u(x_1)), \quad (12)$$

$$D(u(x_2)) = D(u(\xi)) + D(\Delta u(x_2)) + 2K(u(\xi), \Delta u(x_2)), \quad (13)$$

где D и K — соответственно операторы дисперсии и корреляционного момента. Дисперсия же расхождений между результатами первой и второй серий измерений выражается формулой:

$$\begin{aligned} D(u(x_1) - u(x_2)) &= D(\Delta u(x_1) - \Delta u(x_2)) = \\ &= D(\Delta u(x_1)) + D(\Delta u(x_2)) - 2K(\Delta u(x_1), \Delta u(x_2)) \end{aligned} \quad (14)$$

Если $\Delta u(x_1)$ и $\Delta u(x_2)$ не коррелированы между собой и с $u(\xi)$, то корреляционные моменты в выражениях (12) — (14) равны нулю, и эти выражения составляют систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Обозначим для краткости $D(u(x_1)) = D_1$,

$$\begin{aligned} D(\Delta u(x_1)) &= D_{\Delta 1}, \quad D(u(x_2)) = D_2, \quad D(u(x_1) - u(x_2)) = \\ &= D(\Delta u(x_1) - \Delta u(x_2)) = D_{1,2} \end{aligned}$$

Тогда, решая систему (12) — (14), находим:

$$D_{\Delta 1} = \frac{1}{2}(D_1 - D_2 + D_{1,2}) \quad (15)$$

$$D_{\Delta 2} = \frac{1}{2}(D_2 - D_1 + D_{1,2}) \quad (16)$$

$$D(u(\xi)) = \frac{1}{2}(D_1 + D_2 - D_{1,2}), \quad (17)$$

где

$$D_1 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (u(x_{1i}) - \overline{u(x_1)})^2,$$

$$D_2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (u(x_{2i}) - \overline{u(x_2)})^2,$$

$$D_{1,2} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (u(x_{1i}) - u(x_{2i}) - \Delta_{c1,2})^2$$

$$\overline{u(x_1)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u(x_{1i}), \quad \overline{u(x_2)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u(x_{2i}).$$

Таблица подсчета погрешностей при двукратном спектральном анализе серии проб

i	Лаб. №	W _b 10 ⁻²⁰ %		lg x _{1i}	lg x _{2i}	Δ _{i1,2} = = lg x _{1i} - - lg x _{2i}	Δ _{i1,2} - - Δ _{c1,2}	(Δ _{i1,2} - - Δ _{c1,2}) ²	(lg x _{1i}) ²	(lg x _{2i}) ²
		x _{1i}	x _{2i}							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	359	3	2	0,477	0,301	0,176	0,066	0,004	0,228	0,091
2	360	6	2	0,778	0,301	0,477	0,367	0,135	0,605	0,091
3	361	10	3	1,000	0,477	0,523	0,403	0,170	1,000	0,228
4	362	100	60	2,000	1,778	0,222	0,112	0,013	4,000	3,160
5	363	6	3	0,778	0,477	0,301	0,181	0,036	0,605	0,228
6	364	3	3	0,477	0,477	0,000	-0,110	0,012	0,228	0,228
7	365	3	3	0,477	0,477	0,000	-0,110	0,012	0,228	0,228
8	366	2	3	0,301	0,477	-0,176	-0,286	0,082	0,091	0,228
9	367	1	3	0,000	0,477	-0,477	-0,587	0,345	0,000	0,228
10	368	20	10	1,301	1,000	0,301	0,191	0,036	1,695	1,000
11	369	30	30	1,477	1,477	0,000	-0,110	0,012	2,108	2,108
12	370	6	6	0,778	0,778	0,000	-0,110	0,012	0,605	0,605
13	371	20	20	1,301	1,301	0,000	-0,110	0,012	1,695	1,695
14	372	20	20	1,301	1,301	0,000	-0,110	0,012	1,695	1,695
15	373	20	10	1,301	1,000	0,301	0,191	0,036	1,695	1,000
Σ	—	—	—	13,747	12,099	1,648	-0,002 3,064	0,929	16,478	12,813

$$\overline{\lg C_1} = \frac{13,747}{15} = 0,916 ; \quad \overline{\lg C_2} = \frac{12,099}{15} = 0,806 ;$$

$$\Delta_{C1,2} = \frac{1,648}{15} = 0,110 ; \quad \delta_C = 10^{0,110} = 1,29 ; \quad |\Delta| = \frac{3,064}{\sqrt{2 \cdot 15 \cdot 14}} = 0,15 ;$$

$$\delta_\Delta = 10^{0,15} = 1,38 \quad D_{1,2} = \frac{1}{14} 0,929 = 0,0665 ; \quad D_1 = \frac{1}{14} [16,478 - 15 \cdot 0,916^2] = 0,279 ;$$

$$D_2 = \frac{1}{14} [12,813 - 15 \cdot 0,806^2] = 0,218.$$

В таблице показан пример вычисления этих величин по результатам экспрессного спектрального анализа на вольфрам. В столбцах 1 и 2 таблицы указываются, соответственно, порядковый номер пробы в контрольной выборке и ее лабораторный номер (в генеральной совокупности); в столбцах 3 и 4 — результаты первой и второй серий измерений; 5 и 6 — их логарифмы, 7 — разности этих логарифмов (Δ_{i1,2}). Сумма чисел по столбцу 7 должна быть равна разности сумм чисел по столбцам 5 и 6, что используется для проверки вычислений. Будучи деленной на n, она дает Δ_{c1,2} — систематическое расхождение логарифмов оценок концентраций. Ее антилогарифм равен δ_c.

Числа в столбце 8 получены вычитанием Δ_{c1,2} из чисел столбца 7, т. е. здесь вписаны лишь случайные расхождения оценок логарифмов концентраций. Алгебраическая сумма чисел этого

столбца должна отличаться от нуля лишь на ошибку округления (здесь она равна 0,002). Подписанная же под ней сумма абсолютных значений этих чисел после деления на $\sqrt{2n(n-1)}$ дает $|\Delta|$ — среднюю для обеих серий измерений абсолютную погрешность логарифмов концентраций, а ее антилогарифм — соответствующую величину δ . В столбце 9 помещены квадраты чисел из столбца 8, сумма которых подставляется в формулу для вычисления $D_{1,2}$, а в столбцах 10 и 11 — квадраты чисел, соответственно, из столбцов 5 и 6, суммы которых использованы для вычисления D_1 и D_2 с помощью упрощающей вычисления известной формулы

$$D(z) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n z_i^2 - n\bar{z}^2 \right].$$

Подставляя полученные значения в формулы (15) и (16), находим: $D_{\Delta 1} = D$; $\Delta \lg z_1 = 1/2 (0,279 - 0,218 + 0,0665) = 0,0637$;

$$\sigma(\Delta \lg x_1) = \sqrt{0,0637} = 0,25; \delta_{\sigma 1} = 10^{0,25} = 1,78.$$

Аналогично: $D_{\Delta 2} = D$ ($\Delta \lg x_2$) = 0,003; $\sigma(\Delta \lg x_2) = 0,055$; $\delta_{\sigma 2} = 1,14$. Таким же образом по формуле (17) может быть найдена в случае надобности оценка природной дисперсии логарифмов концентраций в выборке проб, подвергнутых контрольному анализу. Она может существенно отличаться от соответствующей оценки для генеральной совокупности проб; если пробы на контроль выбираются неравномерно.

Как видим, в приведенном примере погрешности второй серии измерений оказались меньше погрешностей первой серии, хотя все измерения были выполнены одним спектроскопистом. В данном случае это объясняется тем, что спектроскопист был предупрежден о проведении контроля.

Вопрос о необходимом числе измерений здесь не рассматривается, и количество проб, использованных для таблицы, обусловлено лишь иллюстративными целями. При большом числе результатов измерений возможно применение приемов, упрощающих вычисления: группирование и использование номограмм, построенных с учетом приведенных формул. При группировании необходимо учитывать сказанное в упоминавшейся статье о влиянии дискретности записей, помещенной в этом же сборнике. В связи с соображениями, приведенными в той же статье, числа в иллюстрировавшейся таблице приведены с большим числом значащих цифр, чем это бывает принято.

Необходимо подчеркнуть, что раздельное вычисление дисперсий по формулам (15) — (17) возможно только в случаях, когда корреляционными моментами в формулах (12) — (14) можно пренебречь. На практике же нередко измерения проводятся с различной тщательностью в зависимости от наблюдаемого резуль-

тата. Тогда ошибки необходимо вычислять отдельно для разных интервалов диапазона измерений. Величина интервалов должна быть такой, чтобы в пределах одного интервала изменением $\Delta u(x)$ с изменением $u(x)$ можно было пренебречь.

Недоучет корреляции может приводить к таким казусам, как проявление при вычислениях отрицательных оценок дисперсий. Подобные явления могут возникать и в случаях, когда ошибки вычислений сопоставимы с величинами вычисляемых дисперсий. В частности, если оценка $D(u(\xi))$ велика, то при определенном (не очень большом) числе измерений может быть велика и ее абсолютная ошибка. В принципе $D(\Delta u(x)) = D(u(x)) - D(u(\xi))$, поэтому при ошибке в сторону занижения $D(u(x))$ или завышения $D(u(\xi))$ (даже если в явном виде эта оценка не вычисляется) и малой величине $D(\Delta u(x))$ вычисления могут дать отрицательную оценку этой величины, что выглядит абсурдным. В таких случаях можно указать лишь пределы возможных значений этой дисперсии, вычисляя их по известным правилам для ошибок дисперсий.

Несколько меньше затруднений возникает при отдельном вычислении ошибок измерений по результатам трех серий измерений: тогда при вычислениях можно ограничиться лишь разностями результатов, полученных при разных измерениях, и влияние природной дисперсии исчезает.

Действительно, при отсутствии корреляции между ошибками измерений в разных сериях получаем аналогично предыдущему:

$$D_{1,2} = D_{\Delta 1} + D_{02}; \quad D_{1,3} = D_{01} + D_{03}; \quad D_{2,3} = D_{02} + D_{03},$$

$$\text{отсюда } D_{01} = 1/2(D_{1,2} + D_{1,3} - D_{2,3}); \quad D_{02} = 1/2(D_{2,3} + D_{1,2} - D_{1,3});$$

$$D_{03} = 1/2(D_{1,3} + D_{2,3} - D_{1,2}).$$

Аналогично выводятся формулы для случаев измерений любой кратности и любого количества серий измерений.

В заключение заметим, что некоторые применяющиеся сейчас формулы подсчета погрешностей в принципе неверны.

Например, при спектральном анализе иногда применяется формула оценки относительной погрешности через расхождения результатов, отнесенных к их среднему значению:

$$\delta_{\%} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_{1i} - x_{2i}|}{\frac{1}{2}(x_{1i} + x_{2i})} \cdot 100\% = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_{1i} - x_{2i}|}{x_{1i} + x_{2i}} \cdot 100\%. \quad (18)$$

Как бы ни велика была фактическая ошибка, эта формула не может дать для существенно положительных величин оценку погрешности больше 200%. Такая максимальная оценка получается, когда один из результатов в бесконечно большое число

раз меньше другого и им можно пренебречь в разности и сумме; тогда дроби под знаком суммы в выражении (18) равны либо $|x_{1i}|/x_{1i}=1$, либо $|x_{2i}|/x_{2i}=1$.

В реальных условиях, когда имеются и большие и малые расхождения, формула (18) существенно занижает влияние больших расхождений. Она не дает правильного количественного представления о действительных погрешностях и при малых средних их значениях: если $\Delta x \rightarrow 0$, то эта формула дает оценку $\delta\% \rightarrow (\delta_{\Delta}^{\sqrt{2}} + 1)$. Непосредственно для дисперсионного анализа формула (18), естественно, непригодна.

По аналогичным причинам нежелательно использовать и широко распространенную при нестрогих оценках формулу коэффициента вариации: $\delta = \sigma(x)/\bar{x}$.

Действительно, при нормальном распределении Δx устойчивой характеристикой точности во всем диапазоне измерений является $\sigma(x)$, коэффициент вариации при этом переменный.

При логнормальном же распределении формулы сложения дисперсий справедливы лишь для логарифмов результатов измерений. $\sigma(x)$ и δ связаны с $\sigma(\lg x)$ довольно сложным соотношением, зависящим от δ_{σ} , т. е. не могут служить непосредственными строгими характеристиками точности работ и трудно применимы для дисперсионного анализа. Лучше в таких случаях использовать не менее наглядные, но более строгие и имеющие ясный смысл характеристики δ_{Δ} и δ_{σ} .

Для правильной наглядной оценки точности измерений при логнормальном распределении ошибок можно использовать также относительную погрешность, определяемую как $\delta\% = (\delta_{\Delta} - 1) \cdot 100\%$ или $\delta_{\sigma}\% = (\delta_{\sigma} - 1) \cdot 100\%$. Например, если $\delta_{\Delta} = 1,5$, то соответствующая относительная погрешность равна 50%. Следует лишь учитывать, что обычная для подобных случаев запись $\pm 50\%$ не вполне правильна, так как доверительный интервал, образуемый делением и умножением x на δ_{Δ} или δ_{σ} , несимметричен (например, при указанном δ_{Δ} и $x = 100$ усл. ед. доверительный интервал надежности 0,576 имеет границы $100:1,5 = 67$ и $100 \cdot 1,5 = 150$, т. е. верхняя граница больше x на 50%, а нижняя меньше только на 33%). Лишь при $\delta_{\Delta} \rightarrow 1$ упомянутая форма записи приближенно соответствует действительности.

Литература

1. Р. И. Дубов. Статистическая обработка результатов вещественного анализа геохимических проб (вычисление погрешностей при геохимических исследованиях).— Сборник избранных лекций по геохимическим методам поиска рудных месторождений. Алма-Ата, 1963.
2. А. Хальд. Математическая статистика с техническими приложениями. ИЛ 1956.
3. L. H. Ahrens. Quantitative spectrochemical analysis of silicates. London, 1955.

ПЛАНИРОВАНИЕ ВЫБОРОЧНОГО КОНТРОЛЯ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ

Э. Я. Огнева, В. Р. Огнев

При разработке или при освоении любой методики анализа большое внимание уделяется правильности и точности метода. Специально ставятся опыты, позволяющие выяснить возможность появления систематических ошибок при ожидаемых изменениях состава проб или при некоторых изменениях условий анализа. Каждый автор методики считает себя обязанным сравнить результаты анализа с результатами, полученными другими методами. Такое же внимание уделяется и точности анализа. Оценка среднего квадратичного отклонения с учетом временной погрешности стала обязательной для каждой вводимой в практику лаборатории методики. Однако вопрос о точности и правильности анализа не снимается и тогда, когда методика принята к «производству».

Каждый аналитик контролирует результаты анализа и по параллельным определениям, производя систематически анализ стандартных образцов. Но таким текущим контролем за качеством анализов заказчик обычно не удовлетворен. Практика показывает, что он имеет основание не доверять аналитику. Во-первых, потому, что у аналитика есть «план», во-вторых, даже при добросовестном отношении к проверке своих результатов его повторные определения нельзя считать полностью независимыми. В связи с этим заказчик или отдел контроля лаборатории пытаются контролировать аналитика, вкладывая в партию проб зашифрованные параллельные пробы или зашифрованные стандартные образцы.

Для того чтобы гарантировать отсутствие брака, необходимо контролю подвергать все анализы данной партии. Слошной контроль неизбежен во всех случаях, когда анализы имеют ответственное назначение и должно быть гарантировано отсутствие брака в данной партии. Это не значит, конечно, что любая сплошная проверка полностью исключает пропуск брака по ошибке и в ряде случаев для гарантии прибегают к многократному контролю. Но сплошной контроль не выгоден из-за высокой стоимости, поэтому на практике пользуются выборочным контролем, с помощью которого достигается определенная статистическая уверенность в том, что брак в данной партии анализов не превышает известного уровня.

Однако планы такого контроля применительно к аналитической практике недостаточно разработаны. Различные мнения существуют относительно объема контроля. Например, инструкция Министерства геологии и охраны недр [1] рекомендует отбирать на контроль 10 проб, если объем партии — 30 проб. Причем, пар-

тия анализов принимается, если из 10 контрольных анализов неудовлетворительные результаты получены не более чем в 3 случаях. Н. И. Камбулатов, С. А. Ганшафт и В. В. Налимов [2] предлагают каждому аналитику в течение месяца давать на контрольный анализ 20 зашифрованных проб, причем качество работы аналитика оценивается путем сравнения распределения ошибок. В некоторых случаях число контрольных анализов устанавливается в зависимости от общего количества анализов. Так, в некоторых лабораториях на контроль назначается 10% всех проб. И, наконец, количество зашифрованных проб, вкладываемых в очередную партию заказчиком, определяется обычно его экономическими возможностями. В небольших партиях число контрольных анализов ограничивается 1—5 пробами.

Для обоснованного выбора плана выборочного контроля мы попытались обратиться к статистическим методам выборочного приемочного контроля качества продукции, которые широко используются в промышленности. В настоящее время разработано несколько фундаментальных систем выборочного контроля. (Ташкентский проект стандарта, стандарты Доджа и Роминга, и др. [3, 4]). Однако все эти системы контроля предполагают, что в процессе контрольных испытаний данного образца можно однозначно определить, является ли он годным или его следует забраковать, т. е. контроль в этих системах считается безошибочным. Очевидно, это возможно только в том случае, когда параметр рассеивания погрешности контрольной операции в несколько раз меньше параметра рассеивания погрешности производства. Указанное условие не выполняется при контроле за качеством анализов посредством параллельных зашифрованных проб. Контроль можно считать безошибочным только при использовании стандартных образцов в том случае, когда содержание в них анализируемых элементов определено надежно. Но при анализе геологических проб таких стандартных образцов лаборатории либо не имеют, либо имеют очень ограниченное количество. Если и есть 1—3 таких образца, то они легко распознаются аналитиком и контрольные анализы перестают быть независимыми. Но даже при наличии достаточного количества стандартных образцов само понятие «дефектный» анализ имеет, по-видимому, несколько иной смысл, чем аналогичное понятие в промышленности.

Для того чтобы выяснить возможности такого контроля, необходимо обсудить понятия, употребляемые в приложениях теории вероятности к задачам контроля для конкретного случая выборочного контроля качества анализов. К таким понятиям относятся «контролируемый параметр», «дефектный анализ», «объем партии», «объем выборки».

Обычно в качестве контролируемого параметра используют размах между основным и контрольным определениями. Однако это возможно только в том случае, когда контрольные пробы

отличаются по содержанию анализируемого элемента не более чем в три раза. При более широком интервале определяемых концентраций удобнее пользоваться нормированным размахом. Ранее нами было показано [5] на примере нескольких методик, что величина

$$R_i = \frac{c_1 - c_2}{(c_1 + c_2)/2},$$

относительный размах, в широком интервале концентраций имеет нормальное распределение, поэтому величину R_i можно использовать в качестве контролируемого параметра.

Если считать, что точность методики удовлетворяет поставленной задаче и методика принята к производству, то понятие «дефектный» анализ может быть связано только с величиной погрешности, характерной для данной методики, поскольку судить о достоверности различия результатов основного и контрольного определений можно лишь при условии $|c_1 - c_2| > kt\sigma$, где σ — средняя квадратичная ошибка; t — коэффициент, характеризующий доверительную вероятность; k — коэффициент связи между средним размахом и дисперсией.

При использовании нормированного размаха в качестве контролируемого параметра то же самое условие можно записать в виде $|R_i - \bar{R}| > t\sigma_R$, где \bar{R} — средний размах, σ_R — дисперсия размаха. Можно считать, что расхождение между основным и контрольным определениями не оправдывается объективными условиями анализа, если $2 < t < 3$. Такой анализ можно считать дефектным. Выбраковка таких анализов, для которых $t < 2$, может привести лишь к нарушению статистического закона распределения ошибок анализа и к неправильному их учету при дальнейшей статистической обработке результатов анализа.

При количественном спектральном анализе, где состав проб имеет большое значение, под партией проб следует понимать группу образцов, связанных общностью физико-химических свойств, сходством минеральных форм определяемых элементов, анализируемую в течение определенного промежутка времени. Количество проб, входящих в партию, называется объемом партии, количество проб, отобранных из данной партии на контроль — объемом контрольной выборки. План выборочного контроля должен быть построен таким образом, чтобы при минимальных затратах на контроль получить правильную оценку качества анализов в данной партии. Зависит это от соотношения между объемом партии и объемом контрольной выборки и от объема партии. В установлении этих величин и заключается по существу разработка плана выборочного контроля.

Выборочная система контроля связана с риском напрасной браковки хороших партий и риском приемки партий засоренных дефектными результатами анализа. Вопрос правильной органи-

зации выборочного приемочного контроля состоит поэтому, в частности, в том, чтобы такие ошибки были бы маловероятными.

Одним из наиболее важных вероятностных характеристик метода выборочного контроля является так называемая оперативная кривая, которая представляет собой функцию, равную вероятности принятия партии, содержащей определенную долю дефектных анализов, если приемка партии производится в соответствии с системой правил, характеризующих данный план контроля. Функция $P(q)$ имеет следующий вид

$$P(q) = \frac{1}{C_N^n} (C_{N-x}^n - C_x^1 C_{N-1}^{n-1} + \dots + C_x^c C_{N-x}^{n-c}), \quad (1)$$

где c — приемочное число или число дефектных изделий в контрольной выборке, при котором партия может быть принята, C_N^n , C_{N-x}^n , ... — число сочетаний из N по n , из $N-x$ по n . Эта функция позволяет задать различные численные показатели планов. Одним из основных показателей является величина q — засоренность дефектными изделиями принятых партий. Поскольку при выборочном контроле полностью исключить брак в принятых партиях невозможно, следует установить предельное значение $q_{кр}$ и построить план контроля таким образом, чтобы все партии, в которых $q > q_{кр}$, браковались. Для этого желательно иметь идеальную оперативную кривую:

$$P(q) = 1 \quad \text{при} \quad q < q_{кр},$$

$$P(q) = 0 \quad \text{при} \quad q > q_{кр}.$$

Однако таких планов среди планов выборочного контроля нет. Оперативные кривые каждого плана являются монотонно убывающей функцией, т. е. всегда есть некоторая вероятность получить партии с $q > q_{кр}$. И среди различных планов нужно выбрать такой, для которого этот риск был бы наименьшим. Вообще оперативная кривая тем ближе к идеальной, чем больше приемочное число c . Вместе с тем назначить большое приемочное число можно только для больших партий. В том же случае, когда высокие требования к качеству соединяются с небольшим объемом партий, единственно возможными, как утверждает акад. А. Н. Колмогоров [6], являются планы с допустимым приемочным числом $c=0$. В качестве иллюстрации того, что планы контроля с $c > 0$ при небольшом объеме партии малоэффективны, можно привести пример из временной инструкции МГ СССР, где говорится, что «аналитику выдается партия проб $N = 30$ шт, из них на контроль отобрано 10 проб ($n=10$). Анализ считается верным, если из 10 проконтролированных проб данные по 7 пробам удовлетворительны». Рассмотрим этот пример с позиций гарантийного контроля. Здесь $N = 30$; $n = 10$ и приемочное число

Таблица 1

Значения функции $P(q)$ для различного числа дефектных анализов в партии из 30 проб при $n = 10$ и $c = 3$

$q, \%$	10	17	20	33	50	67
$P(q)$	1,0	1,0	0,84	0,39	0,17	0,1

$c=3$. В табл. 1 приведены значения функции $P(q)$ для различного числа дефектных анализов в партии. Из этой таблицы видно, что при таком методе контроля вероятность принять партию, имеющую 20% неудовлетворительных результатов, близка к единице. Таким образом, если рассматривать неудовлетворительный анализ как брак, как анализ, подлежащий переделке, то такой контроль практически не дает никаких гарантий качества данной партии. Мы будем рассматривать планы контроля с приемочным числом $c=0$ наиболее рациональные для рассматриваемого случая контроля.

Тогда оперативная характеристика может быть представлена следующим выражением

$$P(q) = \frac{C_{N-x}^n}{C_N^n} \quad (2)$$

Для того чтобы установить минимальный объем выборки при $c=0$, для партий различного объема воспользуемся формулой (2). Полагая число дефектных изделий в партии $x=1, 2, 3, \dots$, получим пучок оперативных кривых для всех заданных N (рис. 1). Из этих кривых выберем такие, для которых риск заказчика составляет 10% при засоренности дефектными изделиями в 10%.

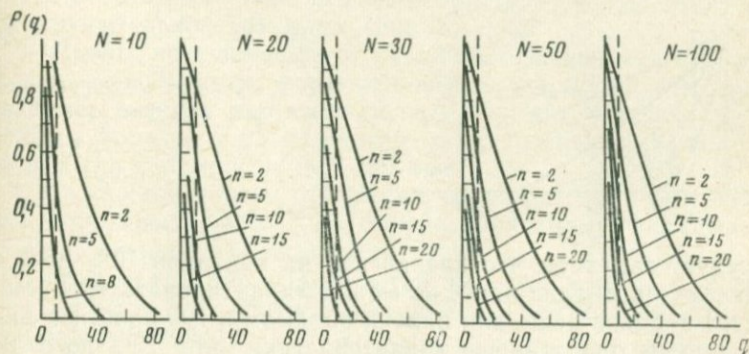


Рис. 1. Оперативные характеристики для различных значений N

Иначе говоря, определим выборку для данного объема партии, которая позволила бы утверждать, что брак в данной партии не превышает 10%, причем достоверность этого утверждения должна быть не менее 90%. Такая предельная дефектность ($q_{пр}$) устанавливается в результате компромиссного соглашения с заказчиком. Исследования академика А. Н. Колмогорова [6] показывают, что не следует назначать чрезмерно малое предельное качество $q_{пр} = x/N$, так как в большинстве случаев фактическое $(x/N)_{ср}$ получается значительно меньше предельного, т. е. можно ожидать, что требования к качеству партий, изложенные выше, позволяет получать среднюю засоренность дефектными анализами значительно меньше 10%.

Таблица 2

Минимальный объем выборки для партий различного объема

Объем партии N	10	20	30	50	100
Объем выборки n	6—7	12—13	18	19	20

Рассмотрение оперативных характеристик, представленных на рис. 1, позволяет установить минимальный объем выборки, для того чтобы обеспечить принятое качество партий различного объема. Эти данные представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что партии объемом менее 100 проб оказываются невыгодными для выборочного контроля. В нашей лаборатории нашли возможным установить объем партии в пределах 90—150 проб. Для таких партий объем контрольной выборки может быть принят равным 20 пробам.

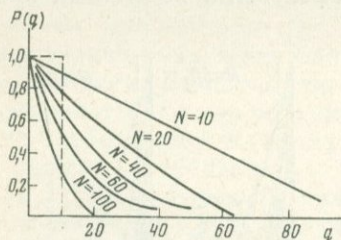


Рис. 2. Оперативные характеристики для 10%-ного контроля

Следует заметить, что назначение на контроль 10% всех поступающих на анализ проб, не может гарантировать требуемого качества анализа даже для партий объемом в 100 проб. На рис. 2 представлены оперативные характеристики для 10%-ного контроля. Эти кривые показывают, что при объеме партии в 10 проб вероятность ее приемки с дефектностью в 10% близка к единице,

и даже при объеме партии в 100 проб она снижается только до 0,30. Таким образом, при построении гарантийного контроля нельзя устанавливать объем контрольной выборки пропорционально объему партии.

Принятый нами объем партии 90—150 проб и объем контрольной выборки 20 проб позволяет решить еще одну задачу — объективно оценить воспроизводимость результатов анализа в каждой партии. Воспроизводимость результатов анализа можно характеризовать с помощью того же относительного размаха между основным и контрольным определениями, который использовался в качестве контролируемого параметра. При малых выборках величина R_i подчиняется распределению Стьюдента, которое при $n=20$ довольно хорошо аппроксимируется нормальным распределением. Считается, что для оценки воспроизводимости анализа достаточно провести 20 параллельных определений. Таким образом, требования выборочного контроля, гарантирующего минимум промахов, и требования количественной оценки качества анализов с помощью относительного размаха для партий объемом 100 проб практически совпадают, ибо в том и другом случаях, необходима контрольная выборка объемом 20 проб.

Оценка воспроизводимости для каждой партии нам кажется важной задачей, поскольку при обработке результатов анализов, которые накапливаются исследователями в течение длительного времени (иногда несколько лет), постоянство аналитической дисперсии имеет существенное значение.

Все это позволяет предложить следующий план выборочного контроля для спектральных аналитических групп.

1. Методическая группа передает разработанную методику анализа в аналитическую группу после того, как ею определены все характеристики воспроизводимости анализа: дисперсия или коэффициент вариации, средний относительный размах и дисперсия относительного размаха. Здесь же следует проверить гипотезу относительно нормального закона распределения R_i .

2. На основании этих данных ОТК строит контрольную карту для относительного размаха (рис. 3).

3. Пробы, поступающие от различных заказчиков в количестве, меньшем 90 штук, рассортировываются по другим партиям так, чтобы каждая партия включала образцы, сходные по минеральным формам и физико-химическим свойствам. Каждая партия должна состоять из 90—150 проб.

4. Из каждой партии отбирается случайным образом (по таблице случайных чисел) 20 образцов, которые вкладываются в партию в зашифрованном виде.

5. Результаты анализа сдаются в отдел контроля, который вычисляет для всех контрольных определений R_i и наносит их на контрольную карту.

6. Принимаются все партии, для которых в контрольной выборке нет относительных размахов, превышающих средний от-

носительный размах на $2,5 \sigma_R$. После подсчета \bar{R}_i для данной партии результаты анализа передаются заказчику.

7. Если в контрольной выборке имеется хотя бы одно значение R_i , превышающее $2,5 \sigma_R$, вся партия передается в аналитическую группу для перепроверки или переделки.

Опыт нашей лаборатории показал, что такой план контроля оправдывает себя. Большинство партий, подвергнутых выборочному контролю, принимается. Анализ тех случаев, когда партии были возвращены для переделки, показывает, что это в большинстве случаев те партии, в которых были допущены отклонения от нормальных условий анализа.

Литература

1. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР. М., 1960.
2. Н. И. Камбулатов, С. А. Геншафт, В. В. Налимов. Зав. лабор. (в печати).
3. Стандарты статистического контроля. Ин-т математики АН Узб. ССР, 1961.
4. Н. F. Dodge. H. Y. Romig. Sampling inspection. N. Y., 1948.
5. Э. Я. Огнева. Труды совещания по унификации и стандартизации методов анализа. Тбилиси (в печати).
6. А. Н. Колмогоров. Статистический приемочный контроль при допустимом числе дефектных изделий, равно нулю. Л., 1951.

ОШИБКИ РАСЧЕТА ПРИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ УСТРАНЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

И. А. Крикберг, Е. В. Смирнова

Определение концентрации анализируемого элемента при фотографических методах эмиссионного спектрального анализа требует от аналитика проведения определенной расчетной работы, которую можно разбить на следующие основные этапы [1]: 1) построение характеристической кривой фотопластижки $S=f(\lg I)$ по маркам почернений ослабителя; 2) определение с помощью характеристической кривой по значениям почернений S аналитического параметра $\lg R$, в качестве которого обычно используются величины

$$R_1 = \frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I'_{л+ф} - I'_{ф}}, \quad R_2 = \frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}}, \quad R_3 = I_{л+ф} - I_{ф}$$

(I и I' — интенсивность линии с фоном и фона для определяемого элемента и элемента сравнения); 3) построение градуировочного графика

$$\lg R = \lg a + b \lg C \quad (1)$$

(C — концентрация элемента, a и b — параметры графика);
4) определение с помощью градуировочного графика по значениям параметра $\lg R$ концентрации C анализируемого элемента в пробе.

Выполнение каждого из этих этапов вносит некоторую (индивидуальную для каждого аналитика) ошибку в определяемую концентрацию C , так что связанная с проведением расчетных операций полная дисперсия σ_p^2 определяется суммой:

$$\sigma_p^2 = \sum_{i=1}^4 \sigma_i^2, \quad (2)$$

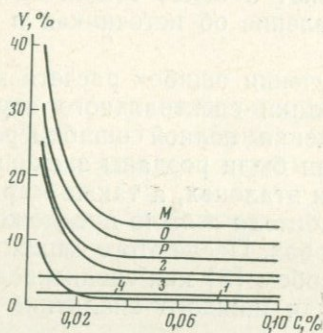
где σ_i^2 ($i=1, 2, 3, 4$) — дисперсия на соответствующем этапе расчета. Величина ошибок σ_i зависит от индивидуальных особенностей и квалификации аналитика, от используемых вспомогательных средств (расчетные доски, номограммы, таблицы) и для различных лабораторий будет разной, поэтому результаты исследований, проведенных в лаборатории спектрального анализа Института геохимии СО АН СССР, строго говоря, справедливы лишь для данной лаборатории. Можно, однако, ожидать, что полученные данные представляют и более общий интерес, так как дают правильное представление об источниках и величине ошибок расчета.

В качестве объекта для изучения ошибок расчета нами был взят один из вариантов методики спектрального определения церия в гранитоидах. Для оценки полной ошибки расчета σ_p десяти аналитикам лаборатории были розданы значения почернений линии и фона в пробах и эталонах, а также марки почернений девятиступенчатого ослабителя и было предложено найти значения концентрации C в пробах. После этого ошибка расчета σ_p определялась обычным способом [2] как среднеквадратичное отклонение индивидуальных для каждого аналитика значений C_k от среднего значения

$$\bar{C} = 0,1 \sum_{k=1}^{10} C_k.$$

Определение ошибок отдельных этапов расчета σ_i проводилось с помощью обычных приемов дисперсионного анализа. Так, например, для получения σ_4 аналитикам давался готовый градуировочный график $\lg C = f(\lg R)$, ряд значений $\lg R$ для проб и предлагалось найти C ; для определения σ_3 аналитикам давались значения $\lg R$ для эталонов и предлагалось построить градуировочный график (после чего определялось влияние неточностей в построении графика на значения C в пробах) и т. д. Так как определение ошибок расчета σ_i проводилось на примере

проб с различным содержанием анализируемого элемента, то конечные результаты оказалось удобным представить в виде зависимости соответствующих коэффициентов вариации (относительных среднеквадратичных ошибок) $v_i = \sigma_i / C$ от концентрации C в пробе. Кривые $v_p(C)$ и $v_i(C)$ приведены на рисунке. Там же представлена зависимость от концентрации C коэффициентов вариации $v_M = \sigma_M / C$ и $v_0 = \sigma_0 / C$, где $\sigma_M^2 = \sigma_0^2 + \sigma_p^2$ — полная дисперсия данной методики, σ_0^2 — дисперсия методики, исключая расчетную часть. Как и следовало ожидать, ошибка перехода от $\lg R$ к концентрации C и ошибка вследствие неточного проведения градуировочного графика не зависят от концентрации элемента и соответственно равны $v_4 = 2\%$ и $v_3 = 4,5\%$. Ошибка v_1 , обусловленная неточным построением характеристической кривой фотопластинки, обычно невелика ($\sim 1\%$) и становится заметной лишь в области малых концентраций, когда почернения линии с фоном $S_{л+ф}$ и фона $S_{ф}$ оказываются близкими по величине и лежат в области недодержки характеристической кривой. Аналогичная картина имеет место для ошибки $v_2 = f(C)$, возникающей при вычислении аналитического параметра $\lg R$ по значениям почернений $S_{л+ф}$ и $S_{ф}$ определяемого элемента и элемента сравнения. При этом, как видно из рисунка, v_2 вносит основной вклад в полную ошибку расчета v_p , меняясь от 5,5 до 23%



Зависимость $v(c)$

(см. график). Вследствие зависимости v_1 и v_2 от C полная ошибка расчета v_p также зависит от концентрации и возрастает при уменьшении последней с 8 до 25%, т. е. является вполне сравнимой по величине с ошибкой остальных этапов методики v_0 (см. рис. 1). Так как ошибка расчета вносит заметный вклад в полную ошибку методики (особенно если $v_p > v_0$ или $v_p \sim v_0$), то при проведении работ по повышению точности фотографических методов анализа уменьшению ошибки расчета нужно уделять должное внимание. В принципе способы уменьшения v_p ясны и сводятся к повышению точности выполнения аналитиком расчетных операций (построение градуировочного графика по методу наименьших квадратов, использование более крупного масштаба

для характеристической кривой и градуировочного графика, большая тщательность при выполнении пересчетов $S \rightarrow \lg R$ и $\lg R \rightarrow C$ и т. п.). Однако на практике повышенные требования к аналитику при проведении расчетных операций ведут к резкому возрастанию затрат времени на расчет, вследствие чего при выполнении большого количества анализов такой путь уменьшения ошибок расчета оказывается не реальным.

С целью уменьшения ошибок расчета (а также для сокращения затрат времени на расчет) нами была предпринята попытка проведения расчета концентрации определяемых элементов с помощью электронной вычислительной машины (ЭВМ) [3]. Составленная для расчета на ЭВМ (марки БЭСМ-2М) программа предусматривает выполнение перехода $S \rightarrow \lg R \rightarrow I \rightarrow \lg R \rightarrow \lg C \rightarrow C$ при любом из трех указанных выше вариантов аналитического параметра R). Исходными данными для расчета служат значения почернений линии и фона определяемых элементов и элемента сравнения. Значения параметров a и b аналитического графика (1) определяются на ЭВМ по методу наименьших квадратов [4] по значениям $\lg R$ и $\lg C$ для фотографируемых на фотопластинку эталонов. Для перехода от почернений S к интенсивностям I используется предложенная Пейзулаевым [5] формула (справедливая в области недодержек и на прямолинейном участке характеристической кривой), которая после некоторых преобразований принимает вид

$$\lg I = \frac{1}{\gamma} \left(S - S_i \frac{L}{L_i} \right), \quad (3)$$

где

$$L(S) = \frac{1}{S^{0,2}} - 0,2(1 - S) - 1, \quad (4)$$

γ — коэффициент контрастности фотопластинки, S_i — почернение, соответствующее точке инерции характеристической кривой, $L_i = L(S_i)$. Необходимые для проведения расчетов по (3), (4) значения параметров γ и S_i оказалось более удобным поручить определять аналитику и задавать в качестве исходных данных для ЭВМ именно эти параметры, а не марки почернения ослабителя. В этом случае основной причиной ошибок расчета остается погрешность определения аналитиком величин γ и S_i , вследствие чего $v_p \approx v_1$. Так как, однако, $\sigma_1^2 \ll \sigma_0^2$, то остающаяся при использовании ЭВМ расчетная ошибка практически не влияет на полную ошибку методики, т. е. можно считать $v_M \approx v_0$. В конкретном случае рассмотренной нами в качестве примера методики определения церия применение ЭВМ приводит, таким образом, к снижению ошибки методики с 13—40 до 10—30% (см. рис. 1). В случае методик с меньшим значением v_0 увеличение точности будет еще более значительным.

В заключение следует отметить, что, как показано нами в [3], применение ЭВМ при фотографических методиках спектрального анализа является экономически оправданным, а также приводит к уменьшению времени, необходимого на выполнение расчета и связанные с этим некоторые вспомогательные операции, с 15—30% от общего времени анализа при ручном способе расчета до 1—2% при вычислении на ЭВМ.

Литература

1. В. К. Прокофьев. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, т. 2. Гостехтеориздат, 1951.
2. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.
3. И. А. Кринберг, Е. В. Смирнова. Зав. лабор., 1966, 32, № 12.
4. Ю. В. Линник. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. Физматгиз, 1958.
5. Ш. И. Пейзулаев. Изв. АН СССР, физ., 1954, 18, № 2, 273.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ФОТОПЛАСТИНКИ И ГРАДУИРОВАННОГО ГРАФИКА

В. Н. Аполицкий

Характеристическая кривая фотопластины — это кривая, позволяющая произвести переход от почернения на пластинке к интенсивности света, вызвавшего это почернение. Обычно характеристическая кривая строится в координатах $S, \lg I$, где S — почернение, измеренное на микрофотометре МФ-2, I — интенсивность света, вызвавшего это почернение. Номограммы, расчетные доски — это первый этап совершенствования процесса расчета при количественном спектральном анализе, где характеристическая кривая вычерчивается или подбирается из большого количества уже вычерченных кривых.

Вторым этапом можно назвать период применения моделирующих устройств и электронно-вычислительных машин. Здесь характеристическая кривая моделируется с помощью электрических или электронных цепей. В большинстве таких устройств используется только линейная часть характеристической кривой (область нормальных почернений). Такая зависимость легко моделируется, но при этом несколько сужаются возможности спектрального анализа.

В работах [1—3] описаны полуавтоматические устройства для перевода результатов фотометрирования непосредственно в концентрации анализируемого элемента. Следует отметить особенность этих приборов. В качестве характеристической кривой фотопластины используется единая кривая для каждого типа

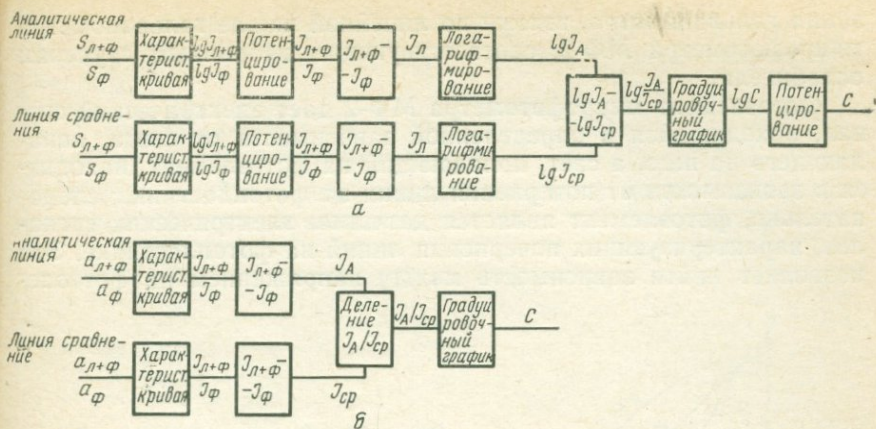


Рис. 1. Схема расчета результатов количественного анализа с использованием характеристической кривой и градуировочного графика, построенных в логарифмических координатах (а), в простых координатах (б)

эмульсии, построенная путем усреднения характеристических кривых для большого числа фотопластинок. Такое построение характеристической кривой не будет вызывать возражений, если эмульсионные свойства пластинки будут оставаться постоянными и если стандартизировать условия съемки спектров, а особенно проявление (состав проявителя, его температуру, время проявления), что чрезвычайно сложно сделать в условиях, в которых работают спектральные лаборатории.

Сейчас появилось большое количество работ по применению электронно-вычислительных машин для расчета по данным фотометрирования результатов количественного спектрального анализа. В этом случае характеристическую кривую стараются представить в виде математической формулы или ряда математических уравнений [4, 5], которые программируются на ЭВМ.

При применении этих устройств обязательными являются процесс фотометрирования фотопластины и ввод результатов фотометрирования в них. Характеристическая кривая в устройствах моделируется в логарифмическом масштабе, что осложняет дальнейший расчет. Обычно расчет ведется по схеме, приведенной на рис. 1, а. Нами был выбран другой путь расчета, характеристическая кривая фотопластины и градуировочный график в котором строятся в нелогарифмическом масштабе. В этом случае расчет ведется по схеме, представленной на рис. 1, б.

Характеристическая кривая фотопластины строится по ступенчатому ослабителю: по оси абсцисс откладывается не $\lg \alpha$, а просто α — пропускаемость ступеней, по оси ординат — пока-

зания гальванометра, взятые по линейной шкале гальванометра микрофотометра МФ-2, соответствующие выбранным ступеням ослабителя.

Фотоэлемент микрофотометра МФ-2 дает электрический сигнал, находящийся в определенной зависимости от света, попадающего на него, а свет, попадающий на фотоэлемент, находится в зависимости от почернения линии на фотопластинке; следовательно, фотоэлемент является датчиком электрических сигналов, характеризующих почернения линий на фотопластинке. Это позволяет найти зависимость между напряжением на фотоэле-

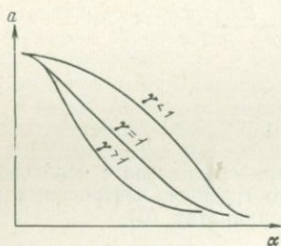


Рис. 2. Характеристическая кривая в координатах a, α

менте u_{Φ} и интенсивностью света, вызвавшего какое-либо почернение. Такая зависимость показана на рис. 2, где a — показания гальванометра микрофотометра МФ-2 по линейной шкале, пропорциональные напряжению на фотоэлементе микрофотометра.

Вид этой зависимости можно частично определить, изучая обычно применяющуюся характеристическую кривую. Как известно, линейная часть характеристической кривой (область нормальных почернений) в координатах $(S, \lg a)$ выражается уравнением

$$S = \gamma \lg a - \lg H_i,$$

где $S = \lg a_0/a$, a_0 — показание микрофотометра по линейной шкале при фотометрировании не засвеченного места (вуали), a — показание по линейной шкале при фотометрировании какого-либо почернения, H_i — инерция фотографической пластинки, величина постоянная для каждой из пластинок, γ — контрастность фотопластинки. Следовательно: $a = H_i a_0 / a_0^\gamma$, $a_0 H_i = A = \text{const}$, отсюда $a = A \alpha^{-\gamma}$. Изучая эту зависимость, можно сказать, что область нормальных почернений в координатах a, α будет иметь следующий вид: при $\gamma = 1$ — прямая, $\gamma < 1$ — выпуклая кривая; $\gamma > 1$ — вогнутая кривая (см. рис. 2).

Если производить фотометрирование по равномерной шкале гальванометра микрофотометра МФ-2 и выдавать значение α по характеристической кривой фотопластинки описанного выше типа (рис. 2), то получим

$$\alpha_{л+\Phi} = \frac{I_{л+\Phi}}{I_0}, \text{ а для фона } \alpha_{\Phi} = \frac{I_{\Phi}}{I_0},$$

где I_0 — интенсивность света, вызвавшего почернение первой ступеньки ослабителя ($\alpha = 100\%$), снятого на фотопластинке вместе с пробами.

Произведем следующие преобразования:

$$I_{л} = I_{л+ф} - I_{ф} = I_0 (\alpha_{л+ф} - \alpha_{ф}).$$

Обычно, чтобы определить концентрацию исследуемого элемента в пробе, строят зависимость

$$C = f \left(\frac{I_{л}}{I_{ср}} \right).$$

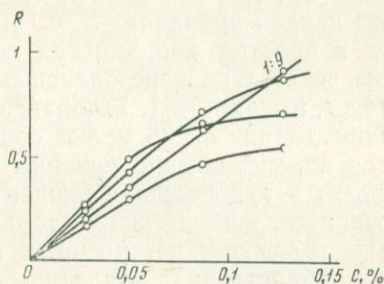
В нашем случае

$$\frac{I_{л}}{I_{ср}} = \frac{(\alpha_{л+ф} - \alpha_{ф})_{л}}{(\alpha_{л+ф} - \alpha_{ф})_{ср}}.$$

Но значения $\alpha_{л+ф}$ и $\alpha_{ф}$ находятся прямо из графика рис. 2. Выбор данной характеристической кривой фотопластинки для получения $I_{л}/I_{ср}$ вполне обоснован. Конечно, такая характеристическая кривая не пригодна для вычерчивания ее на листке миллиметровой бумаги, так как при масштабе 1:1, т. е. когда одно деление шкалы гальванометра микрофотометра МФ-2 соответствует одному миллиметру, размер листа бумаги был бы более $1 м^2$. Моделирование же такой характеристической кривой не вызывает больших затруднений.

Для этой цели было сконструировано моделирующее устройство. Устройство основывается на принципе кусочно-линейной аппроксимации кривой.

Рис. 3. Градуировочный график в координатах $R = I_{л}/I_{ср}$, C



При расчетах, необходимых при количественных анализах, кроме характеристической кривой используется еще и градуировочный график. Обычно этот график строится в логарифмических координатах $\lg C$, $\lg I_{л}/I_{ср}$, где $I_{л}$ — относительная интенсивность аналитической линии, $I_{ср}$ — относительная интенсивность линии сравнения.

В нашем случае этот график строится в простых координатах. Его вид показан на рис. 3. Особенности этого графика являются:

1. Градуировочный график исходит из начала координат $R=I_{\lambda}/I_{\text{ср}}$, C и в некоторых пределах остается линейным, затем происходит его искривление.

2. Искривление градуировочного графика зависит от многих факторов и в первую очередь от спектральной линии и источника возбуждения, от типа пластинки и проявления.

В нашем моделирующем устройстве строится только линейная часть градуировочного графика. Поэтому прежде чем переходить к моделированию, необходимо определить область искривления градуировочных графиков для данного элемента, которая всегда имеется при больших почернениях. Искривление графика для Nb происходит в пределах 0,05—0,06%, а для Ta 0,04÷0,05%. Искривление происходит за счет того, что линии $\lambda_{\text{Nb}}=2950 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{Ta}}=2635 \text{ \AA}$ имеют большие почернения для концентраций более 0,05% для Nb и 0,04% для Ta при разведении стандартов рабочей смесью 1:1. Такое разведение производится только при определении очень малых содержаний, и линейный участок от 0 до 0,04% вполне достаточен для ведения анализа на малые содержания. При разведении 1:9 искривление графика происходит при значительно больших процентных содержаниях (кривая 1:9).

В общем случае градуировочный график, построенный в логарифмических координатах, выражается зависимостью $\lg R = b \lg C + \lg a$, где a и b — постоянные величины для данного графика.

В большинстве случаев графики имеют в этих координатах наклон в 45° , т. е. $b=1$. Следовательно, в простых координатах он будет выражаться $R=aC$, что соответствует прямой, исходящей из начала координат R, C . Построение большого числа графиков в простых координатах подтверждает это, ведь обычно анализ ведется по нерезонансным линиям, где реабсорбция отсутствует, отсюда $b=1$. Резонансные линии используются только для определения очень малых содержаний, и область, в которой ведется анализ, обычно линейна (реабсорбция особенно сильно проявляется при больших концентрациях). Как видно из вышеизложенного, использование только линейных частей градуировочных графиков, построенных в простых координатах R, C , вполне удовлетворяет аналитическим потребностям и ни в коей мере не сужает их возможности.

В силу линейности используемых градуировочных графиков и наличия фиксированной точки (начало координат $R=0, C=0$) градуировочные графики могут быть построены по одной достаточно хорошо выверенной точке (по одному эталону). Для этого, например, можно снять выбранный эталон 4—5 раз, т. е. не две параллельные, а 4—5. Эталон при этом должен быть выбран так, чтобы соответствующее ему значение концентрации находилось на прямолинейном участке градуировочного графика. Если искривления графика нет, то чем выше концентрация в эталон-

ном образце, тем точнее строится градуировочный график (рис. 4).

Испытание моделирующего устройства показало, что оптимальному наклону градуировочного графика в обычных координатах R, C будет соответствовать угол в 45° , это несколько упрощает конструкцию и в некоторой степени повышает точность построения графика и отсчета результатов.

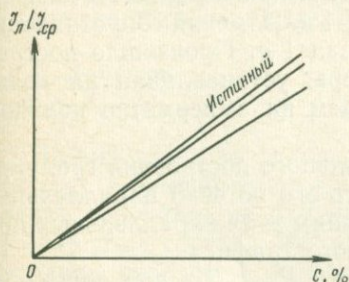


Рис. 4. Построение градуировочного графика по четырем параллельным одного эталона

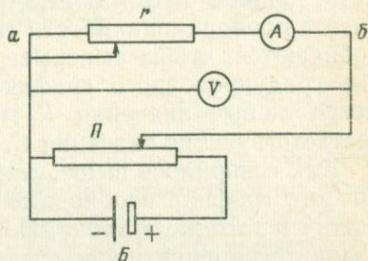


Рис. 5. Электрическая схема, моделирующая градуировочный график

A — амперметр, V — вольтметр, R — переменное сопротивление, k и m — коэффициенты пропорциональности

При построении зависимости $R = aC$ угол наклона графика определяется величиной a . При угле 45° $a = 1$. Условие $a = 1$ будет выполняться только тогда, когда $R = I_n / I_{ср} = C$, а это в свою очередь может быть соблюдено при соответствующем выборе значения $I_{ср}$ ($I_{ср} = I_n / C$). Практически нужно взять конкретные значения I_n и C , например, для какого-нибудь эталона, вычислить $I_{ср}$. Затем построить градуировочный график в координатах $(I_{ср}, C_{ср})$ для элемента сравнения (основой для эталонов этого графика должна быть рабочая смесь) и по нему определить значение $C_{ср}$.

Угол 45° дает возможность при работе с твердым градуировочным графиком не строить его, так как $R = C$. При построении градуировочных графиков в логарифмических координатах при $a = 1$, $\lg a = 0$ градуировочный график проходит через начало координат $\lg R, C$.

Как известно, любая электрическая цепь, подчиняющаяся закону Ома, выражает зависимость $u = ri$ или графически прямую, исходящую из начала координат (рис. 7). Наклон этой прямой определяется сопротивлением цепи r . Сравнивая эту зависимость с выражением для градуировочных графиков, видим, что они ничем не отличаются, кроме размерности координат R, C и u, i . Следовательно, возможен процесс моделирования, аналогами будет $R \sim u, C \sim i$.

Схема, с помощью которой возможно такое моделирование, представлена на рис. 5.

Для моделирования нужно подать на моделирующую цепь напряжение $u_{аб} = kR$, где R — значение, соответствующее выбранному для построения градуировочного графика эталону, k — коэффициент пропорциональности.

Например, $C_1 = 1\%$, $R = 0,03$, выберем $k = 100$, тогда $u_{аб} = 3$ в. С помощью потенциометра Π добиваемся, чтобы вольтметр показал напряжение 3 в. При этом ток, который показывает амперметр, должен быть равным $i = mC$, т. е. при выбранном коэффициенте пропорциональности $m = 1$, $i = 1$ а. Изменяя сопротивление, добиваются, чтобы амперметр показал 1 а. Произошло построение градуировочного графика, теперь, устанавливая на вольтметре любые значения $R \cdot 100$, будем на амперметре получать соответствующие значения C .

Как говорилось выше, для правильного построения градуировочного графика необходимо строить его по 4—5 параллельным одного и того же эталона. По значениям этих параллельных производится корректировка построенного графика.

Для этого по известным значениям $R = I_n / I_{ср}$ для других параллельных отыскивают по построенному графику соответствующие значения C . Например, R получились равными 0,05; 0,04; 0,06, а значения C , определенные с помощью моделирующей схемы, получились 1,66, 1,33, 2,0. Затем находится среднее значение всех параллельных $(1,66 + 1,33 + 2,0 + 1,0) / 4 = 1,5$ и сдвигают все значения параллельных на $1,5 - 1 = 0,5$ для того, чтобы среднее значение было равно $C_1 = 1\%$. Это производится путем установления значения $R \cdot 100$ какой-либо параллельной и уменьшения показания амперметра на вычисленный сдвиг (т. е. в нашем случае 0,5). Построение градуировочного графика на этом заканчивается.

Устанавливая теперь по вольтметру значения $R \cdot 100$, соответствующие для анализируемых проб, по амперметру будем получать искомую концентрацию. Так как концентрации и значение R обычно лежат в интервале двух, трех порядков, то желательно иметь прибор со шкалой в 1000 делений. Таким прибором может быть гальванометр микрофотометра МФ-2.

В настоящее время в спектральной лаборатории Иргиредмета сконструировано устройство-приставка к микрофотометру МФ-2, позволяющая вести полный расчет результатов количественного анализа. Как показали исследования И. А. Кринберга и Е. В. Смирновой [5, 6], существующие приемы расчета вносят дополнительные ошибки при выполнении количественного анализа, при этом большое значение играет субъективный фактор. Это подтвердилось и в нашей работе. За счет применения более объективного метода применения моделирующих и расчетных блоков в устройстве точность расчета повысилась в 2 раза.

Литература

1. T. Török. Chem. analit., 1962, 7, N 1, 47.
2. T. Török. Acta chem. Acad. Sien. hung., 1962, 33, N 1, 39.
3. N. Trandafir. Appl. Spectroscopy. 1964, 18, N 6, 176.

4. D. M. Shaw. *Canad. Spectrosc.*, 1965, 10, N 1.

5. И. А. Кринберг, Е. В. Смирнова. *Зав. лабор.*, 1966, 32, № 12, 1533.

6. И. А. Кринберг, Е. В. Смирнова. *Наст. сборник.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРОБ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Л. Л. Петров

При изучении вопросов распределения бериллия в различных породах и закономерностей его миграции, концентрации и рассеяния возникает необходимость в анализе проб различных по химическому составу. Вариации состава проб наблюдаются при изучении поведения бериллия в генетически связанных сериях пород, при исследовании распределения элемента в контактовых образованиях, при выяснении закономерностей вхождения элемента в различные минералы горных пород. Однако известно [1, 2], что состав анализируемых веществ, определяющий температуру дуги и степень ионизации элементов, оказывает большое влияние на интенсивность линий при спектральном анализе. В аналитической практике игнорирование эффекта влияния состава может приводить к систематическим ошибкам. В связи с этим необходимо рассмотреть вопросы, связанные с влиянием химического состава проб при определении бериллия в горных породах и минералах.

Относительно влияния состава проб при определении бериллия имеется указание, сделанное еще В. М. Гольдшмидтом [3]. Некоторые сведения о влиянии общего состава проб на интенсивность линий бериллия дают работы [2, 4, 5, 6].

Для четкого выявления влияния состава на интенсивность линий бериллия первая серия опытов проводилась с веществами, состав которых резко различен. В порошок графита, кварца, глинозема был введен в растворе CoCl_2 . Имеющийся стандарт 1% BeO разводился последовательно графитом, для получения 0,1%; 0,01% и 0,001% BeO на основе графита. Подобная операция была проделана и для других веществ (кварц, глинозем). Полученные стандарты снимались в дуге постоянного тока. В угли помещали одинаковое по весу количество каждого стандарта. Сила тока 15—16 а. Съемка велась до полного испарения. Пластинки спектральные, тип I, 0,7 ед. ГОСТ. Измерение, расчет интенсивностей и построение графиков проводилось для двух линий бериллия ($\text{Be I } 2348,6 \text{ \AA}$ и $\text{Be II } 3130,4 \text{ \AA}$), наиболее часто применяемых в аналитической практике при определении малых содержаний бериллия.

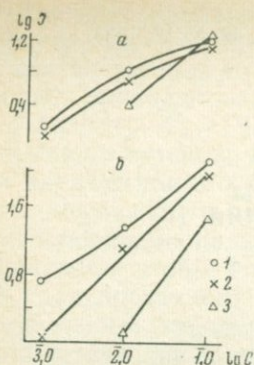


Рис. 1. Аналитические графики, построенные по сериям эталонов, приготовленным на различной основе

1 — графит; 2 — кварц; 3 — глинозем;

a — для линии Be I 2348,6 Å;

b — для линии Be II 3130,4 Å;

На рис. 1 приведены зависимости $\lg I = f(\lg C)$ для двух рассматриваемых линий бериллия в различных по составу основах. Опыты с описанными смесями проводились неоднократно. Результаты отдельных опытов хорошо сопоставимы и позволяют говорить, во-первых, об увеличении эффекта влияния состава для малых концентраций бериллия, во-вторых, о различиях в эффекте влияния для разных линий одного элемента, что хорошо согласуется с литературными данными [2].

Из приводимых графиков (см. рис. 1) следует, что эффект влияния состава на интенсивность линий проявляется значительно сильнее для линии Be II 3130,4 Å, чем для линии Be I 2348,6 Å. Различие в эффекте влияния состава на интенсивность этих двух линий бериллия вполне объяснимо. Интенсивности дуговой (1) и искровой (2) линии могут быть

представлены в виде [1, 7]:

$$I_{\text{атом}} = C \gamma \tau n (1-x) e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad (1)$$

$$I_{\text{ион}} = C \gamma \tau n x e^{-\frac{E_2}{kT}}, \quad (2)$$

где степень ионизации x определяется из уравнения Саха. В выражениях (1) и (2) используются такие обозначения: C — постоянная; γ — коэффициент использования паров, попадающих в зону возбуждения; τ — среднее время пребывания ионов в зоне; n — скорость испарения (атом/сек). В выражениях (1) и (2) γ , τ и n равны, так как сравнение интенсивностей Be I 2348,6 Å и Be II 3130,4 Å производится в одних и тех же спектрах. Тогда различие в интенсивностях линий будет в основном определяться процессами ионизации и возбуждения и выражения (1) и (2) запишутся так:

$$I_a \sim \varphi_a = (1-x) e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad (3)$$

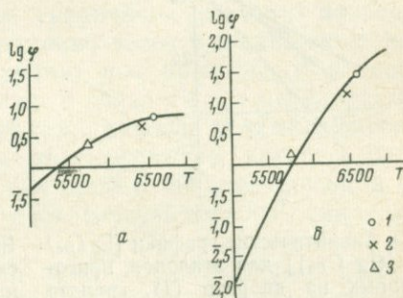
$$I_i \sim \varphi_i = x \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}}. \quad (4)$$

Сравнивая выражения (3) и (4), можно видеть, что при изменении температуры в дуге, например, при ее увеличении, величина $e^{-\frac{E}{kT}}$ (больцмановский фактор) растет в обоих выражениях. Степень ионизации x также возрастает с увеличением температуры и следовательно, за счет фактора ионизации величина φ_a (3), а значит и интенсивность атомной линии будет уменьшаться, а интенсивность искровой линии, пропорциональная величине φ_i (4), возрастать. Таким образом, при увеличении температуры в дуге интенсивность искровой линии возрастает за счет увеличения двух факторов, а интенсивность атомной линии будет меняться значительно меньше, так как факторы, приводящие к ее изменению, действуют в разные стороны. В случае уменьшения температуры дуги интенсивность искровой линии падает значительно сильнее, чем интенсивность атомной линии бериллия.

Вышесказанное хорошо подтверждается характером изменения величин φ_a и φ_i для атомной и искровой линий бериллия, рассчитанных по формулам (3) и (4) для температурного интервала 5000—7000° К. При вычислении степени ионизации бериллия по уравнению Саха концентрация электронов N_e принималась равной $1 \cdot 10^{15}$ [8], а отношение статистических сумм иона и атома равное 2 [9]. Так как в указанном температурном интервале рассчитанные величины φ_i для линии Be II 3130,4 Å изменяются на четыре порядка, на рис. 2 приводятся логарифмы величин φ_a и φ_i .

Рис. 2. Зависимость $\lg \varphi$ от температуры дуги

- а — для линии Be I 2348,6 Å;
 б — для линии Be II 3130,4 Å;
 1 — графит,
 2 — кварц,
 3 — глинозем



Используя данные работы [10], можно принять температуру в дуге:

- 1) для графита (C) — 6600° К,
- 2) для кварца (SiO_2) — 6450° К,
- 3) для глинозема (Al_2O_3) — 5750° К.

Пользуясь данными по интенсивности линий для стандарта 0,01% BeO (см. рис. 1), наносим экспериментальные точки на расчетные графики $\lg \varphi = f(T)$ (рис. 2). При нанесении производилось нормирование данных, причем таким образом, чтобы экс-

периментальная точка для 0,01% ВеО на основе графита совмести-
 лась с расчетной.

Таким образом, проведенный расчет и хорошо согласующиеся
 с ним экспериментальные данные объясняют значительно больш-
 шую зависимость интенсивности линии Ве II 3130,4 Å от темпе-
 ратуры (состава пробы) и дают право считать линию Ве I 2348,6 Å
 более пригодной для аналитических целей.

Дальнейшие опыты проводились по выяснению влияния соста-
 ва пород на интенсивность линии Ве I 2348,6 Å и на положение
 аналитических графиков. Было приготовлено три серии стан-
 дартов, основами для которых служили аляскитовый гранит, сиен-
 нит и диорит. Спектры фотографировались с помощью прибора
 ИСП-28 на пластинках спектральных, тип III, чувствительностью
 5,5 ед. ГОСТа при силе тока 10 а, при этом электрод с пробой
 являлся анодом. По результатам опытов построены аналитиче-
 ские графики в координатах $\lg \frac{I_{\text{Ве}}}{I_{\text{Ф}}} = f(\lg C)$ для каждой серии
 стандартов. Наиболее характерный график представлен на рис. 3.
 Из рисунка виден сдвиг аналитических прямых относительно
 друг друга, что говорит о значительном влиянии валового состава
 проб на интенсивность линии Ве I 2348,6 Å.

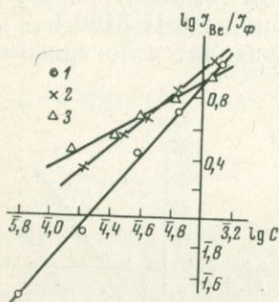


Рис. 3. Аналитические графики [$\lg I_{\text{Ве}} / I_{\text{Ф}} = f(\lg C_{\text{Ве}})$] для эталонов, приго-
 товленных на диорите (1), граните (2) и сиените (3)

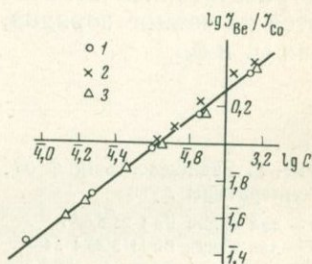


Рис. 4. Устранение сдвига аналитиче-
 ских графиков для различных основ
 при разбавлении эталонов буферной
 смесью 1:1

1 — диорит; 2 — гранит; 3 — сиенит

Устранение влияния состава проб на результаты анализа или
 его уменьшение может быть достигнуто применением буферной
 смеси. Мы применили буферную смесь, состоящую из 60% уголь-
 ного порошка и 40% окиси кальция и в качестве элемента срав-
 нения кобальт, предложенные в работе [11]. При этом на 100 г
 буферной смеси добавлялось 2—3,5 г CoCl_2 . Для выяснения ни-
 велирующего действия буферной смеси было проделано несколь-

ко опытов с вышеописанными тремя сериями стандартов. Каждый из стандартов предварительно разводился буферной смесью в отношении 1:1. По результатам опытов строились аналитические графики. Аналитические прямые для гранита, сиенита и диорита практически сливаются в одну прямую (рис. 4). Опыты показали, что с применением буферной смеси указанного состава можно анализировать кислые и средние породы на бериллий с применением одних стандартов, приготовленных, например, на гранодиорите (граносиените).

Очень осторожно следует подходить к выбору основы для стандартов при анализе содержания бериллия в отдельных минералах. С целью выяснения условий анализа бериллия в мономинеральных фракциях гранитоидов нами был проделан ряд опытов. Стандарты составлялись на чистых минералах: кварце, плагиоклазе, микроклине, биотите. Затем эти четыре серии стандартов снимались в дуге постоянного тока на одну пластинку со стандартами, изготовленными на основе граносиенита. Аналитические графики для всех серий стандартов значительно расходятся. Дальнейшие опыты показали, что при применении буферной смеси (разведение 1:1) влияние состава уменьшается, но окончательно не устраняется. Было выяснено также, что минералы с резко различным составом (например, кварц и биотит) дают несовпадающие аналитические прямые даже при разведении их буферной смесью в отношении 1:4. Полное устранение влияния состава при анализе различных минералов достигается при смешивании проб с буферной смесью указанного состава в отношении 1:9. Однако такое увеличение степени разведения проб буферной смесью одновременно ведет и к снижению интенсивности линий бериллия, а значит и к проигрышу в чувствительности определения бериллия. В связи с этим мы считаем, что при анализе бериллия в минералах наиболее разумным является приготовление стандартов на том материале, который подвергается анализу, при разбавлении проб буферной смесью в отношении 1:1. Это обеспечивает достаточную точность анализа при высокой его чувствительности.

Изменение в интенсивности линий, обусловленное эффектом влияния, ведет и к изменению других аналитических параметров. Так, вариации в составе проб приводят к изменению концентрационной чувствительности линий бериллия. Граница обнаружения бериллия в различных минералах также зависит от состава минерала. Имеющийся фактический материал позволяет, однако, наметить общую тенденцию, сводящуюся к тому, что, чем сильнее состав минерала уменьшает температуру дуги, тем больше ослабляются линии бериллия и, следовательно, тем меньше чувствительность определения. В то же время нарушения этой зависимости свидетельствуют о большом влиянии на чувствительность процессов парообразования и переноса паров в дуговое облако. По-видимому, оценка границ обнаружения бериллия в

различных минералах может указать путь к некоторому увеличению чувствительности определения бериллия. Объективная оценка границы обнаружения элемента может быть проведена по способу «холостого опыта». Проведенная указанным способом оценка границы обнаружения бериллия для методики, описанной нами ранее, дает для границы обнаружения $3 \cdot 10^{-5}\%$ Ве.

В заключение результаты проведенных исследований можно резюмировать следующим образом.

1. Рассмотрено влияние состава на аналитические линии Ве I 2348,6 Å и Ве II 3130,4 Å. Установлено, что эффект влияния состава на интенсивность линий бериллия проявляется значительно сильнее для линии Ве II 3130,4 Å, чем для линии Ве I 2348,6 Å. Этому факту дано объяснение, подтвержденное расчетными данными, которые в свою очередь хорошо согласуются с данными эксперимента. Делается вывод о большей пригодности линии Ве I 2348,6 Å в аналитических целях.

2. Рассмотрено влияние состава пород при анализе бериллия по линии 2348,6 Å. Показано, что с применением буферной смеси можно анализировать различные гранитоидные породы с использованием одних стандартов, приготовленных, например, на граносиените.

3. В результате приведенного изучения влияния состава на положение аналитических графиков при анализе бериллия в породообразующих минералах рекомендуется приготовление стандартов на основе минерала, соответствующего по химизму анализируемым.

Литература

1. С. Л. Мандельштам. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946.
2. Я. Д. Райхбаум. Изв. высших уч. зав., физика, 1959, № 3, 55.
3. В. М. Гольдшмидт, К. Петерс. Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, 1938, стр. 86.
4. А. К. Русанов. Изв. АН СССР, серия физ., 1947, 11, 303.
5. А. К. Русанов, В. М. Алексеева. Зав. лабор., 1941, 10, № 1, 51.
6. В. М. Алексеева, А. К. Русанов. Ж. аналит. химии, 1957, 12, вып. 1, 23.
7. Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова. Ж. прикладной спектроскопии, 1966, 4, вып. 2, 188.
8. С. Л. Мандельштам, В. В. Недлер. Оптика и спектроскопия, 1961, 10, вып., 3, 390.
9. К. У. Аллен. Астрофизические величины. ИЛ, 1960.
10. И. А. Кринберг. Автореф. дисс. Иркутск, 1965.
11. Я. Д. Райхбаум. Материалы 2-го Всес. совещ. спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии. Металлургиздат, 1957.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕРЬ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОЗОЛЕНИИ ПРОБ В КАМЕРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. С. Самбуева, Н. А. Татарина, С. А. Шипицын

Как при химическом, так и эмиссионном спектральном анализе проб, имеющих органический состав, часто приходится применять термическое озоление. Это приводит к обогащению проб в десятки, а иногда и в сотни раз и дает возможность анализировать полученные золы приемами, разработанными для анализа порошковых проб. При термическом озолении необходимо так нагревать пробу, чтобы не только разлагалась органическая часть, но и выгорал бы углерод. Последнее достигается нагреванием до 450—500°С, а иногда и до более высокой температуры. При этом возникает опасность потери определяемых в пробе элементов, особенно, если эти элементы или соединения, куда они входят, имеют относительно низкую температуру кипения. Не исключена возможность образования новых соединений в процессе нагревания, имеющих также высокую упругость паров. Весьма затруднительно заранее решить вопрос о возможных потерях элементов при озолении ввиду того, что не всегда можно опираться на температуры кипения этих элементов или их соединений, особенно, когда мы не знаем молекулярный состав анализируемой пробы. Многие элементы в биологическом веществе входят в состав сложных металлоорганических соединений, термические константы которых далеко не всегда известны.

В практике спектрального анализа приходится экспериментально решать вопрос о потерях при озолении. При этом важно знать, при каких условиях и температурах озоления возможны потери отдельных элементов. Не менее ценно выявление возможности применения определенных реагентов в виде добавок, замедляющих потери при озолении.

Для выяснения перечисленных вопросов нами был применен метод озоления пробы в камерном электроде, вмещающем до 1 г материала. Камерный электрод равномерно прогревается в испарительной установке ИГУ, которая в свое время была создана для исследования термохимических процессов и анализов методом фракционного испарения [1—3]. Таким образом, процесс озоления происходит внутри самой камеры, температурный режим которой легко задается пропуском через нее тока, регулируемого «латром» путем изменения напряжения в первичной цепи понижающего трансформатора, питающего испарительную установку. Температура камеры измерялась до 1100°С термопарой, спай которой пружинкой поджимался в углубление в стенке графитовой камеры. При дальнейшем повышении температуры измерение производилось оптическим пирометром Гартмана-Брауна. Образовавшиеся при озолении пары и газообраз-

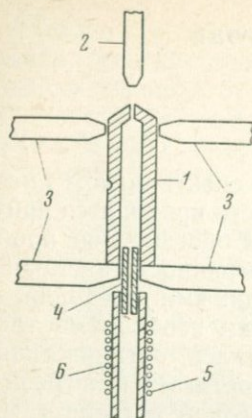


Рис. 1. Испарительная установка ИГУ

1 — камерный электрод; 2 — верхний электрод; 3 — графитовые стержни, подводящие ток для нагревания камеры; 4 — графитовая пробка (с каналом в случае подачи воздуха); 5 — графитовая трубка печи для подогрева воздуха; 6 — нагревательная установка

го метода исследования потерь элементов при озолении приводим некоторые результаты наших опытов.

Мы исследовали возможные потери некоторых элементов при озолении биологических проб: листьев деревьев, моркови, каменных углей. При этом обнаружены следующие закономерности выхода элементов из упомянутых проб.

Магний, как показали многочисленные опыты, теряется частично в самом начале озоления пробы с максимальной скоростью выхода при температуре 150—200° С. При дальнейшем непрерывном нагревании пробы мы наблюдали замедление выхода с последующим усилением при температурах 500 и 1000° С. в зависимости от условий озоления и озоляемого материала. Основная часть магния начинает энергично выходить при температуре 1200—1400° С. Кинетика испарения магния при термическом озолении с подачей подогретого воздуха представлена на рис. 2 кривой 1. На этом рисунке по оси абсцисс откладывается время в процессе озоления, по оси ординат — температура и интенсивность линии. Как видно из рис. 2, можно, по-видимому, предполагать, что магнийорганические соединения, большое разнообразие которых характерно для этого элемента, уходят в самом начале прогрева пробы [4, 5].

ные продукты разложения, выходя через небольшое отверстие в верхней части камеры (рис. 1), попадают в разряд дуги переменного тока. В плазме разряда происходит диссоциация молекул паров, поступающих из камеры. Спектры возбужденных атомов, полученных на спектрографе ИСП-28, регистрируются на перемещаемой с помощью редуктора фотопластинке, помещенной в кассету.

По оптической плотности изображения спектральных линий или по их интенсивности, меняющейся при кинематической развертке, можно было судить о скорости выхода тех или иных элементов в ходе озоления. Для изучения процессов озоления, протекающих в условиях, близких к обычным, когда воздух проникает в муфельную печь, нами была изготовлена небольшая трубчатая печь, которая помещалась ниже камерного электрода. Она позволяла в этих опытах пропускать подогретый воздух сквозь небольшое отверстие в пробке, закрывающей нижнюю часть камеры, через озоляемую пробку (рис. 1). Для иллюстрации предложенно-

Кинетика испарения меди из пробы при озолении обнаруживает некоторое сходство с магнием. В отличие от магния медь уходит полностью из пробы значительно раньше, а первый низкотемпературный максимум выхода слабо выражен — кривая 2 рис. 2.

Свинец, в случае озоления без подачи воздуха, начинает выходить при температуре близкой к 500°C , давая первый максимум интенсивности к $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$, второй выход соответствует температуре $1500\text{--}1600^{\circ}\text{C}$.

Для серебра, марганца, цинка и фосфора характерно отсутствие их выхода в начале озоления. Серебро начинает выходить при температуре $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ и при нагревании до 1500°C полностью уходит — кривая 3 рис. 2.

Цинк всегда дает один узкий максимум выхода в интервале температур $900\text{--}950^{\circ}\text{C}$, что, видимо, обусловлено его восстановлением.

Марганец поступает интенсивно в разряд с $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$, достигая максимума к $1500\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ — кривая 5 рис. 2. Однако дожиг остатков проб показал, что марганец полностью не отгоняется.

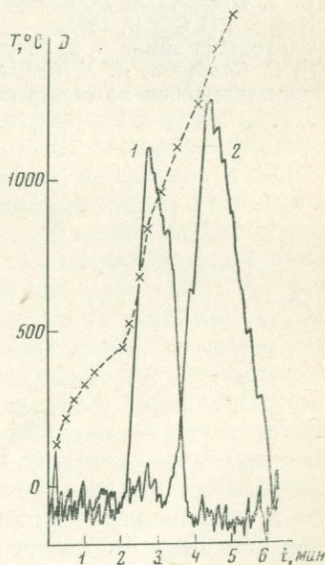
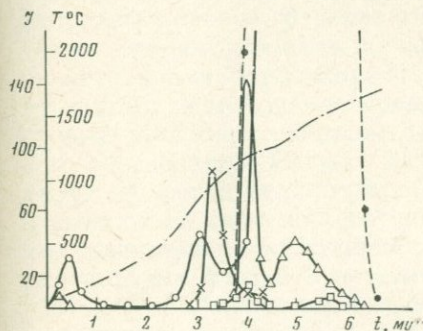
Фосфор, входящий в состав исследованных нами биологических проб, образует, по-видимому, прочные, сравнительно труднолетучие соединения и выходит при озолении из образца при

Рис. 3. Регистрограмма кинетики испарения фосфора и цинка при озолении моркови (справа) →

1 — фосфор; $\lambda=2136,2 \text{ \AA}$; 2 — цинк, $\lambda=2138,6 \text{ \AA}$

Рис. 2. График выхода элементов при озолении пробы листьев березы (слева)

T — рост температуры. Кривые выхода: 1 — магния, $\lambda=2795 \text{ \AA}$, 2 — меди, $\lambda=3274 \text{ \AA}$, 3 — серебра, $\lambda=3280 \text{ \AA}$, 4 — цинка, $\lambda=3345 \text{ \AA}$, 5 — марганца, $\lambda=2594 \text{ \AA}$



температуре 1300°С. Кинетику испарения фосфора можно проиллюстрировать регистрограммой линии фосфора $\lambda=2136,2$ А, записанной по разработанной нами методике на МФ-4 [6] — кривая 1 рис. 3.

Наряду с исследованием процессов озоления в графитовых электродах, мы проводили озоление в кварцевых трубочках, помещенных в камерные электроды. Опыты не обнаружили существенных различий в кинетике испарения исследованных нами элементов.

В заключение можно отметить, что разработанный нами метод вполне пригоден для контроля потерь при термическом озолении проб биологического происхождения. Он позволяет варьировать скорость нагрева проб и подбирать оптимальный режим озоления для каждого типа биологических проб на интересующий исследователя элемент. Так, например, мы используем этот способ для изучения потерь германия при озолении углей. Метод также позволяет грубо оценить долю потерь элементов при различных температурах, если обеспечить полноту отгонки элемента при озолении и судить о количестве выходящего элемента по спектральным энергиям его линий.

Литература

1. С. А. Шипицын. Зав. лабор., 1965, 31, 766.
2. А. С. Самбуева, С. Н. Шипицын. Зав. лабор., 1965, 31, 1087.
3. А. С. Самбуева, С. А. Сверчинская, С. А. Шипицын. Ж. аналит. химии, 1965, 20, 889.
4. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов. Методы элементо-органической химии. Изд-во АН СССР, 1963.
5. Справочник химии, т. 2. Госхимиздат, 1963.
6. А. С. Самбуева, К. К. Самойлова, С. А. Шипицын. Доклад на IV Сибирском совещании по спектроскопии. Томск, 1965.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ФТОРА В ГРАНИТОИДАХ

В. Р. Огнев, Л. Л. Петров

В настоящее время можно считать установленным, что летучие компоненты и, в частности, фтор играют огромную роль при распределении редких элементов в процессах кристаллизации магм и процессах, приводящих к образованию месторождений рудных и редких элементов. Изучение распределения фтора в горных породах и минералах, а также закономерностей его поведения при образовании различного типа месторождений редких и рудных элементов, изучение поведения фтора при образовании флюоритовых месторождений — все эти важные проблемы требуют для своего решения высокопроизводительных и точных методов анализа минеральных проб на фтор. Анализ минеральных проб на фтор обычно выполняется химическими методами. Однако химические методы анализа фтора трудоемки, а порой и малонадежны. Различные методы спектрального анализа фтора не получили широкого применения. Чувствительные линии фтора имеют большой потенциал возбуждения и лежат в далекой ультрафиолетовой области. Длинноволновые линии фтора не обладают достаточной чувствительностью и также неудобны для фотографиярования. В связи с этим для анализа фтора в гранитоидах мы использовали полосу молекулы CaF — 5291 Å. В настоящее время опубликовано большое число работ [1, 2, 3, 4], в которых используется спектр двухатомной молекулы CaF . Однако некоторые операции такого анализа требуют более четкого обоснования. Прежде всего это касается внутреннего стандарта. Попытки использовать для этой цели линии некоторых элементов не дают положительного результата, несмотря на то, что сравнительно легко подобрать линии, потенциалы возбуждения которых близки к потенциалу возбуждения полосы CaF — 5291 Å. Это объясняется тем, что аналитический параметр в данном случае одновременно зависит и от концентрации атомов

фтора и от концентрации атомов кальция в дуговом разряде. Даже при постоянном содержании кальция в пробе воспроизводимость такого аналитического параметра не может быть удовлетворительной, поскольку относительная летучесть фтора и кальция может меняться не только от пробы к пробе, но и в повторных анализах одной и той же пробы. Если же использовать в качестве внутреннего стандарта полосу $\text{CaO} - 5473 \text{ \AA}$, то изменения в содержании кальция не вносят изменений в аналитический параметр.

Ранее нами было показано [5], что с достаточной для данного случая степенью приближения можно считать, что интенсивность излучения полос CaF пропорциональна концентрации атомов кальция и фтора в дуговом облаке, поэтому приращение энергии излучения полосы CaF , зарегистрированное фотопластинкой в течение времени dt , может быть выражено следующим образом

$$dI = k n_{\text{Ca}}(t) n_{\text{F}}(t) \varphi(T) dt,$$

где $n_{\text{Ca}}(t)$, $n_{\text{F}}(t)$ — число атомов кальция и фтора в плазме дуги как функция времени, $\varphi(T)$ — функция возбуждения. Световой поток, зарегистрированный фотопластинкой в течение времени Δt , пропорционален интегральной интенсивности:

$$I_{\text{CaF}} = k \int_{t_1}^{t_2} n_{\text{Ca}}(t) n_{\text{F}}(t) \varphi(T) dt.$$

По теореме о среднем можно записать

$$I_{\text{CaF}} = k \left[\int_{t_1}^{t_2} n_{\text{Ca}}(t) \varphi(T) dt \right] \bar{n}_{\text{F}}.$$

Аналогично для полосы CaO :

$$I_{\text{CaO}} = k_1 \left[\int_{t_1}^{t_2} n_{\text{Ca}}(t) \varphi_1(T) dt \right] \bar{n}_{\text{O}}.$$

Полосы $\text{CaF} - 5291 \text{ \AA}$ и $\text{CaO} - 5473 \text{ \AA}$ имеют практически одинаковые энергии возбуждения ($[T_h]_{\text{CaF}} = 18\,844 \text{ см}^{-1}$, $[T_h]_{\text{CaO}} = 18\,260 \text{ см}^{-1}$) и колебательные константы ($[\omega_e]_{\text{CaF}} = 718,5 \text{ см}^{-1}$, $[\omega_e]_{\text{CaO}} = 700 \text{ см}^{-1}$ [7]), поэтому функции возбуждения этих полос могут различаться лишь некоторым постоянным множителем. Следовательно,

$$\frac{I_{\text{CaF}}}{I_{\text{CaO}}} = \frac{k}{k_1} \frac{\bar{n}_{\text{F}}}{\bar{n}_{\text{O}}}.$$

Так как содержание кислорода определяется главным образом окружающей атмосферой и не зависит от состава пробы, можно записать

$$\frac{I_{\text{CaF}}}{I_{\text{CaO}}} = A \bar{n}_F.$$

Иначе говоря, если в течение всего времени испарения фтора полоса Ca присутствует в спектре, то изменение концентрации кальция не влияет на отношение $I_{\text{CaF}}/I_{\text{CaO}}$. Этот вывод хорошо подтверждается полученными ранее результатами [3], где было показано, что при изменении концентрации углекислого кальция в рабочей смеси от 10 до 90% отношение $I_{\text{CaF}}/I_{\text{CaO}}$ остается постоянным. В табл. 1 приведены результаты анализа фтора спектральным и химическим методами в пробах с различным содержанием кальция. Здесь также не обнаруживается зависимости результатов анализа от содержания в пробе кальция. Все это показывает, что полоса CaO является не только наиболее удачным внутренним стандартом, но, по-видимому, единственным.

Таблица 1

Сравнение содержаний фтора, полученных химическим и спектральным анализом, для проб с различным содержанием кальция*

№ п/п	№ пробы	Порода	Содержание CaO, %	Содержание F, % химич. ан.	Содержание F, % спектр. ан.	$\frac{C_x - C_{\text{спектр.}}}{C_x} \%$
1	104	Лейкократовый гранит	0,64	0,057	0,048	-15,8
2	1	Лейкократовый гранит	1,14	0,057	0,033	+12,5
3	242	Лейкократовый гранит	1,33	0,055	0,050	-10,0
4	53	Порфиroidный гранит	1,44	0,03	0,031	+1,2
5	350	То же	1,54	0,037	0,037	0
6	100	Сиенит	1,74	0,15	0,19	+26,7
7	56	»	2,59	0,072	0,030	-16,7
8	34	»	3,00	0,076	0,076	0
9	344	»	3,04	0,14	0,13	-7,2
10	124	Диорит	3,27	0,055	0,057	+3,6
11	293	Сиенит	3,31	0,127	0,12	-6,0
12	96	»	3,57	0,15	0,039	-40,5
13	109	Диорит	4,25	0,11	0,035	-23,0
14	88	Сиенит	4,3	0,07	0,030	+16,0
15	19	Сиенит-диорит	4,93	0,074	0,031	+9,5
16	302	Сиенит	6,78	0,11	0,13	+18,2
17	8	Диорит	7,11	0,07	0,033	-10,0
18	232	»	9,41	0,13	0,115	-11,5

* Пробы с известным содержанием кальция и фтора (анализ на фтор производился фотоколориметрическим арсенано-алкиминетрическим методом) любезно представлены Е. В. Костецкой.

Таблица 2

Внутренний стандарт	Энергия возбуждения, э. в.	Истинная кон-центр. в пробе, %	Найденная кон-центрация в пробе, %	Коэффициент вариации 100 %
K—5339,7 А	3,94	0,30	0,32	25
C—5105 А	3,89	0,30	0,35	16,7
Al—4842 А		0,30	0,25	6
CaO—5473 А		0,30	0,31	4,3

В этом убеждает и сравнение воспроизводимости таких аналитических параметров как I_{CaF}/I_{K-5339} , $I_{CaF}/I_{Cu-5106}$, $I_{CaF}/I_{AlO-4842}$, I_{CaF}/I_{CaO} . Из табл. 2 видно, что среднее квадратичное отклонение, полученное из 15 параллельных определений, является наименьшим для параметра $I_{CaF}/I_{CaO-5473}$.

Как уже отмечалось [3], для получения оптимального соотношения между интенсивностью полосы CaF—5291 А и фоном выгодно использовать периферическую часть дугового облака.

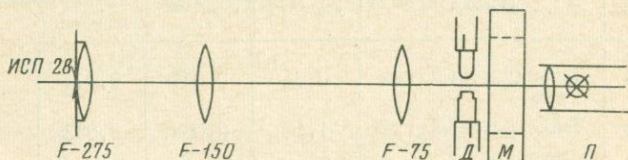


Рис. 1. Схема размещения постоянного магнита относительно дуги

М — магнит; Д — дуга

Для того чтобы получить стабильное положение светящегося облака дуги в пространстве, можно с одинаковым успехом использовать два приема: стабилизацию дуги магнитным полем и стабилизацию горизонтальной дуги потоком воздуха. В первом случае дуга переменного тока помещается в поле постоянного магнита так, чтобы направление тока было перпендикулярно силовым линиям поля. Пламя дуги раздувается полем, образуя два крыла. На рис. 1 показано размещение кольцевого постоянного магнита относительно дугового промежутка и вид проекции дугового пламени на промежуточной диафрагме. Во втором варианте использовался штатив от установки АВР-2. Проба помещалась в оба горизонтальных электрода. При фотографировании спектра приосевая часть дугового разряда диафрагмировалась (см. рис. 2). В том и другом случае выбор оптимальной зоны светящегося облака дуги осуществлялся экспериментально при изучении величины $I_{CaF-ф}/I_{ф}$.

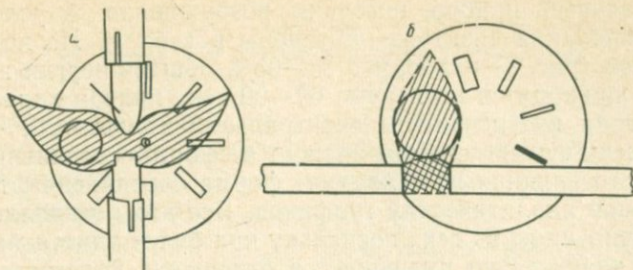


Рис. 2. Вид проекции дугового пламени на промежуточную диафрагму
 а — дуга, стабилизированная магнитным полем; б — горизонтальная дуга, стабилизированная воздушным потоком

Для обеспечения правильности анализа проводились исследования по выяснению влияния формы химического соединения фтора, применяемого для приготовления стандартов. Были приготовлены четыре серии стандартов, для которых исходными фторосодержащими веществами служили LiF, NaF, KFHF и CaF₂, а в качестве основы применялся практически не содержащий фтора аплит. На рис. 3 приведены графики распределения величины

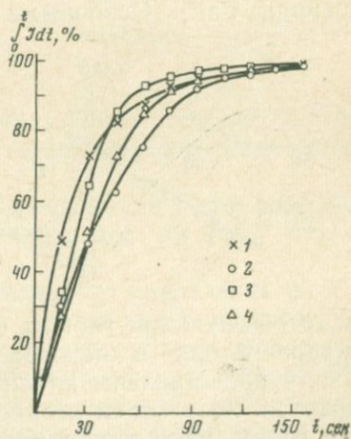
$\int_0^t I_{CaF} dt$ по времени горения дуги для всех выбранных

соединений фтора. Величина $\int_0^t I_{CaF} dt$ (энергия излучения по-

лосы к данному моменту времени t) на графике выражена в процентах от полной энергии излучения полосы CaF. Концентрация фтора во всех образцах, используемых в данном опыте, одинакова.

Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности полосы $(\int_0^x I_{CaF} dt)$ в зависимости от времени экспозиции

- 1 — для LiF;
- 2 — для NaF;
- 3 — для KFHF;
- 4 — для CaF₂



Спектральный прибор, источник возбуждения и условия фотографирования спектров приведены в табл. 4. Из полученных графиков (рис. 3) видно, что 80—95% общей энергии излучения полосы приходится на первые 60—90 сек., причем характер распределения интенсивности спектральной полосы $\text{CaF} - 5291 \text{ \AA}$ во времени существенно не зависит от формы соединения фтора. Заметного влияния не оказывает форма соединения фтора и на положение аналитических графиков. Все это позволяет ограничить экспозицию 60 сек., поскольку при более длительных экспозициях значительно уменьшается отношение полезного сигнала к фону.

Таблица 3

Химический состав габбро и гранитового аплита [6]

Порода	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5
Габбро	49,50	0,84	18,00	2,80	5,80	0,12	6,62	10,64	2,82	0,98	1,60	0,28
Гранитовый аплит	75,00	0,30	13,14	0,58	0,40	0,07	0,30	1,13	3,54	4,80	0,71	0,03

Изверженные породы, объединенные общим термином гранитоиды, по химическому составу отличаются друг от друга. Интервал изменения отдельных компонентов можно оценить, сравнив крайние члены гранитоидных пород (табл. 3). Существенные различия наблюдаются для кремния, железа, магния, кальция, алюминия, щелочных элементов. Для оценки влияния общего состава проб на результаты анализа были приготовлены три серии стандартов. В качестве фторсодержащего соединения применяли CaF_2 . Основными компонентами при составлении

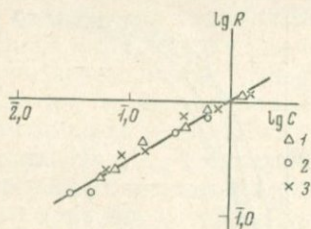


Рис. 4. Аналитические графики, построенные по трем сериям эталонов, приготовленным на основе габбро (1), сиенита (2), аляскитового гранита (3)

стандартов служили: габбро, сиенит и аляскитовый гранит. Содержание фтора в основе определялось методом добавок. На рис. 4 представлены аналитические графики для всех серий стандартов. Результаты неоднократных опытов показывают, что общий состав проб в изученном интервале изменений основных

Таблица 4

Рекомендуемые условия при определении фтора в гранитоидах

Приготовление стандартов		
Исходное фторсодержащее соединение	Фтористый кальций (CaF_2);	
Основа для разведения	гранит с малым содержанием фтора	
Подготовка пробы		
Состав буферной смеси	60% угольного порошка и 40% окиси кальция.	
Степень разведения пробы буфером		1:1
Введение пробы в разряд		
Штатив	Универсальный	Горизонтальная дуга (штатив от аппарата АВР-2)
Стабилизация дугового облака	Магнитом	Воздушной струей
Условия возбуждения		
Источник возбуждения	Дуга переменного тока (ДГ-2)	Дуга постоянного тока, дуга переменного тока
Сила тока	20 а	10 а
Условия регистрации спектров		
Спектрограф	ИСП-28 или ИСП-51 с камерой 270 мм	
Система освещения щели	Трехлинзовая или однолинзовая;	
Фотопластинки	«Микро» чувствительностью 16	
Экспозиция спектра	«Изоорто» от 30 до 60 сек	
Фотометрирование спектров		
Аналитическая полоса	Полоса CaF 5291 Å	
Полоса сравнения	Полоса CaO 5473 Å; строится по полосу спектру; в области недодержек	
Характеристическая кривая	по фону	
Расчет		
Вычисление аналитического параметра	Вычисляется $\lg \frac{I_{\text{CaF}-\text{Ф}}}{I_{\text{CaO}-\text{Ф}}}$	

компонентов при разбавлении их рабочей смесью указанного ниже состава не вносит заметного изменения в положение аналитических графиков.

На основании проведенных исследований были разработаны параметры методики анализа гранитоидов на фтор. Эти параметры представлены в табл. 4.

Сравнение результатов спектрального анализа на фтор с результатами химического анализа (см. табл. 1) позволяет утверждать, что систематическая ошибка отсутствует. Воспроизводимость анализа зависит от концентрации фтора в пробе. В этом отношении наиболее благоприятным является интервал 10^{-1} — $10^{-2}\%$. Среднее квадратичное отклонение, вычисленное по теку-

щим анализам, составляет 15% для указанного интервала концентраций.

Чувствительность метода оценивалась с помощью критерия Кайзера:

$$I_{CaF} - I_{\Phi} \geq 3\sigma_{I_{\Phi}}$$

В результате получена величина $(C_F)_{кр} = 0,005\%$. Кларк фтора равен 0,08%, поэтому чувствительность анализа можно считать удовлетворительной.

Литература

1. *L. H. Ahrens*. Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. Pergamon press. London, 1954.
2. *D. C. Spinder, M. F. Smith*. Analytical Chemistry, 1958, 30, N 8, p. 82—84.
3. *И. И. Смоляк*. Изв. АН СССР, серия физ., 1955, 19, № 2, стр. 217.
4. *В. Р. Огнев*. Труды Сибирского физико-техн. ин-та, 1958, вып. 36, стр. 281—286.
5. *В. Р. Огнев*. Спектральный анализ в геологии и геохимии. Изд-во «Наука», 1967.
6. *С. Д. Четвериков*. Руководство к петрохимическим пересчетам. Госгеолтехиздат, 1956.
7. *G. Herzberg*. Spectra of Diatomic Molecules. 2-d ed. N. Y., 1950.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПИРИТАХ

А. И. Кузнецова

Известно, что спектральный метод позволяет определять одновременно большую группу элементов с достаточной чувствительностью. Однако пириты обладают рядом особенностей, затрудняющих их анализ. Пробы, содержащие большие концентрации железа, дают сложный многолинейчатый спектр и значительный сплошной фон, очень неравномерно испаряются, наблюдаются частые выбросы и разбрызгивание их из электрода. Это уменьшает чувствительность и воспроизводимость определений. Кроме того, предварительное изучение зависимости интенсивности спектральных линий таких элементов, как Pb, Sn, As, Zn, Bi, Cd, Sb и Ag от состава основы показывает, что в пиритах интенсивность линий указанных элементов ниже в 3—5 раз, чем в кварце, окиси алюминия и угольном порошке.

Для улучшения условий анализа при определении примесей в пиритах необходимо разделить во времени испарение этих примесей и основы. Создание фракционированного испарения и повышение чувствительности определения примесей может быть достигнуто при использовании некоторых флюсов. Выбор флюса основывался на изучении последовательности поступления

элементов в разряд из смесей пирита с различными разбавителями (угольный порошок, фтористый натрий, окись алюминия, кварц, элементарная сера) и влияния этих разбавителей на интенсивность линий. Это позволило выбрать состав рабочей смеси: 7 частей серы, 2 части фтористого натрия, 1 часть угольного порошка. Стандарты и пробы разбавляются рабочей смесью в соотношении 2:1.

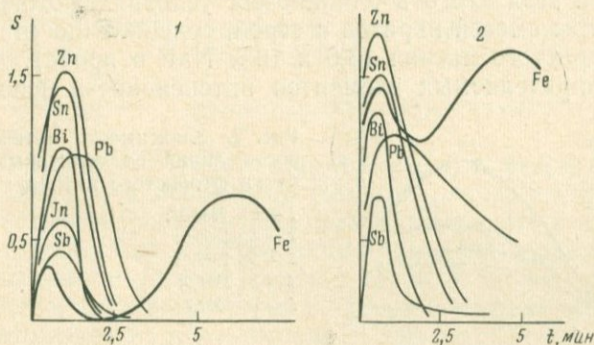


Рис. 1. Кривые испарения примесей из пирита, разбавленного рабочей смесью, содержащей серу и фтористый натрий (1), и угольным порошком (2)

Использование серы и фтористого натрия обеспечило значительное подавление спектра железа и повысило чувствительность определения ряда элементов. На рис. 1 показаны кривые испарения примесей из пирита, разбавленного разными смесями. В присутствии серы железо начинает испаряться практически после того, как примеси полностью улетучатся. Разбавление серой для усиления эффекта фракционированного испарения впервые было использовано М. А. Ноткиной и С. М. Солодовник [1] при определении примесей в карбонате бария. Замедленное поступление бария в пламя дуги авторы объясняют переходом карбоната бария в менее летучий сульфид.

Влияние серы на интенсивность спектра железа при испарении пиритов нельзя, вероятно, объяснить образованием в электроде менее летучего соединения железа. По данным рентгенометрического определения¹ после 2,5 мин. горения дуги остаток в электроде представляет собой троилит (FeS), как в случае разбавления пирита угольным порошком, так и при разбавлении рабочей смесью с серой.

Усиление фракционированности испарения в присутствии серы, возможно объясняется изменением поверхности испарения

¹ Рентгенометрические определения выполнены З. Ф. Тимофеевой в лаборатории Института земной коры СО АН СССР.

образца. Известно, что при разбавлении проб угольным порошком сглаживается фракционность испарения, устраняется образование расплава и испарение происходит из отдельных мелких капель. Напротив, добавление серы способствует образованию расплава (может быть, частичного) и уменьшению поверхности испарения.

Величина добавки фтористого натрия была подобрана опытным путем. Для этого в одинаковых условиях фотографировались спектры смесей пиритов с серой, содержащие три концентрации фтористого натрия (3,6 и 10% NaF в пробе). Для большинства определяемых элементов интенсивность используемых

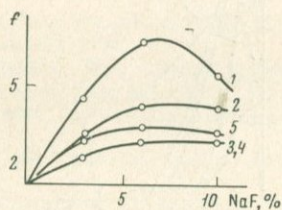


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий от величины добавки фтористого натрия

- 1 — Pb 2833,07;
- 2 — Sn 2839,9;
- 3 — Sb 2877,9;
- 4 — Bi 2897,9;
- 5 — Bi 3067,7

для анализа линий максимальна при добавлении 5—7% NaF к пробе. На рис. 2 в качестве примера показано изменение величины

интенсивности $f = \frac{I_{л} \text{ (в присутствии NaF)}}{I_{л} \text{ (без NaF)}}$ с изменением содержания фтористого натрия для нескольких линий [3].

Влияние фтористого натрия на интенсивность линий зависит от потенциала ионизации элемента и потенциала возбуждения

Таблица 1

Зависимость интенсивности линий элементов-примесей в пиритах от состава

Концентрация элемента, %	Состав рабочей смеси	Pb 2833,07 $E_i = 7,41$ $E_m = 4,4$		Pb 2873 $E_i = 7,41$ $E_m = 5,6$		Sn 2839,9 $E_i = 7,33$ $E_m = 4,78$		In 2932,6 $E_i = 5,78$ $E_m = 4,47$	
		$I_{л}$ f		$I_{л}$ f		$I_{л}$ f		$I_{л}$ f	
		$I_{л}$	f	$I_{л}$	f	$I_{л}$	f	$I_{л}$	f
0,0013	Угольный порошок	7	2	—	—	4	2,25	—	—
	S + 10% уг. порошка	—	—	—	—	2,3	—	—	—
	S+10% уг. п.+18% NaF	14	—	—	—	9	—	—	—
0,01	Угольный порошок	23	1,8	—	—	17	2,5	2,8	6,8
	S + 10% уг порошка	9,5	—	—	—	11	—	1,5	—
	S+10% уг. пор.+18%NaF	42	—	—	—	42	—	19	—
0,1	Угольный порошок	50	2	25	1,4	74	2,1	—	—
	S + 10% уг. порошка	21	—	11	—	38	—	—	—
	S+10% уг. п. +18% NaF	102	—	35	—	157	—	—	—

линии. Оно больше для In, Pb, Sn, Bi, чем для Sb, Cd, As, Zn. Это согласуется с выводами Я. Д. Райхбаума и В. Д. Малых [4] о том, что влияние носителя ослабляется с ростом потенциала ионизации элемента. Для Zn и As использование фтористого натрия не дает заметных аналитических преимуществ.

В табл. 1 приведены средние значения интенсивностей линий для трех концентраций при разбавлении пирита (2:1) угольным порошком, серой+10% у. п., серой+10% у. п.+18% NaF. (6% NaF в пробе). Спектры указанных смесей фотографировались на одну пластинку в стандартных условиях. Величина $f =$

$$= \frac{I_{\lambda}(S + \text{у. п.} + \text{NaF})}{I_{\lambda}(\text{у. п.})}$$

здесь характеризует изменение интенсивности

линий при разбавлении пиритов серой и фтористым натрием по сравнению с интенсивностью при разбавлении угольным порошком. Эти результаты показывают также, что в присутствии серы (без фтористого натрия) линии примесей ослабляются.

Использование рабочей смеси с серой и фтористым натрием повышает чувствительность определения большинства элементов (кроме мышьяка) на порядок или полпорядка. В некоторых случаях ослабление спектра железа дает возможность работать с более чувствительными линиями, так использование линии Bi 3067,7 вместо Bi 2897,9 позволяет определять тысячные доли процента вместо сотых. На рис. 3 показано влияние использованной рабочей смеси на положение графиков $\lg I_{\lambda} = f(\lg C)$.

Для анализа пиритов по излагаемой методике были выбраны следующие условия: спектрограф КСА-1, освещение трехлинзовое, ширина щели 0,01 мм, генератор ДГ-1, сила тока 14—15 а,

разбавителя

Bi 3067,7		Bi 2897,9		As 2860,4 $E_i = 9,81$		Sb 2877,9 $E_i = 8,64$ $E_m = 5,36$		Cd 3261,06 $E_i = 8,99$ $E_m = 3,8$		Zn 3345,02 $E_i = 9,39$ $E_m = 7,78$	
$E_i = 8$											
$E_m = 4,04$		$E_m = 5,6$									
I_{λ}	f	I_{λ}	f	I_{λ}	f	I_{λ}	f	I_{λ}	f	I_{λ}	f
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	3,7	2,5	2,8	—	—	—	—	5,7	1,75	3,2	1,2
24	—	2,1	—	—	—	—	—	6,3	—	—	—
103	—	7,1	—	—	—	—	—	9,9	—	4,5	—
—	—	23	1,7	5,6	1,35	9,7	1,3	47	1,3	12	1,1
—	—	13,9	—	2,1	—	5,6	—	34	—	—	—
—	—	39	—	7,5	—	12,3	—	61	—	13,5	—

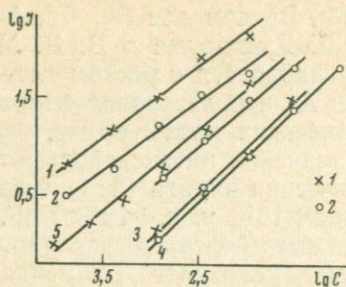


Рис. 3. Влияние рабочей смеси с серой и фтористым натрием на положение графиков $\lg I_n = f(\lg C)$

- 1 — эталоны, разбавленные рабочей смесью;
 2 — эталоны, разбавленные угольным порошком;
 1, 2 — Sn, 2839,9;
 3, 4 — Sb 2877,9;
 5, 6 — Cd 3261,1

время съемки 2,5 мин., пластинки спектральные, тип П, 22 ед. (для области 2700—3000 Å) и тип Ш, 5,5 ед. (3200—4000 Å). Электроды угольные, диаметр канала 4 мм, глубина 8 мм, в нижней части электрода высверливается отверстие для устранения выбрасывания пробы. Пробы плотно набиваются до половины глубины канала, смачиваются каплей спирта и прокалываются тонкой иглой.

Стандарты приготовлены последовательным разбавлением головной смеси, составленной из окислов или солей анализируемых элементов. Примеси в пирите, использованном для разбавления, определены методом добавок. Приготовление стандартов на окиси железа может приводить к систематическим ошибкам, так как интенсивности линий в пирите и окиси железа иногда значительно отличаются, и это различие не устраняется и при разбавлении угольным порошком.

Аналитические графики строятся в координатах $\lg I_n/I_\phi$, $\lg C$. Линией сравнения является линия $I_n 2932,62 \text{ Å}$ (0,5% индия в виде окиси введено в рабочую смесь).

Таблица 2

Элемент	Длина волны аналитической линии, Å	Чувствительность определения, % (на окисел элемента)	Элемент	Длина волны аналитической линии, Å	Чувствительность определения, % (на окисел элемента)
Pb	2833,07	$5 \cdot 10^{-4}$	Bi	3067,72	$1 \cdot 10^{-3}$
Sn	2839,99	$4 \cdot 10^{-4}$	Cd	3261,06	$1 \cdot 10^{-3}$
As	2860,45	$7 \cdot 10^{-2}$	Zn	3345,02	$7 \cdot 10^{-3}$
Sb	2877,91	$1 \cdot 10^{-2}$	Ag	3382,89	$< 1 \cdot 10^{-3}$

Аналитические линии и чувствительность определения элементов приведены в табл. 2. Граница обнаружения оценивалась по способу Кайзера [6]. Правильность определений проверялась сравнением результатов с содержанием в образцах с известными концентрациями (табл. 3). Оценка воспроизводимости результа-

Таблица 3

Результаты анализа стандартных образцов

Элемент	Содержание элемента в расчете на окисел, %		Элемент	Содержание элемента в расчете на окисел, %	
	стандартное содержание	определено спектральным методом		стандартное содержание	определено спектральным методом
Pb	0,028	0,030	As	0,17	0,17
Zn	0,029	0,034	Cd	0,03	0,034
Zn	0,015	0,016	Sb	0,036	0,035
Sn	0,005	0,0053			

тов выполнена по методу контурных эллипсов [5] и характеризуется коэффициентом вариации, изменяющимся от 10 до 15% для разных элементов. Сравнение площадей контурных эллипсов для нескольких элементов при разбавлении пирита угольным порошком и рабочей смесью показало, что использование рабочей смеси с серой и фтористым натрием улучшает воспроизводимость анализа. Объясняется это, вероятно, увеличением интенсивности линий и ослаблением спектра железа и сплошного фона.

Определение никеля и кобальта. Никель и кобальт в пиритах определялись отдельно от остальных элементов, но с использованием той же рабочей смеси, что давало возможность смешивать пробы с рабочей смесью один раз.

Линией сравнения служила одна из линий железа, являющегося основной составляющей пиритов. Fe, Ni и Co имеют сходный характер испарения, что обеспечивает хорошую воспроизводимость; коэффициент вариации, вычисленный по параллельным определениям [2], равен 5—6%.

Условия анализа следующие:

Стандарты и пробы набираются в угольные электроды глубиной 4 мм и испаряются при силе тока 18—19 а в течение 3 мин, при этом проба испаряется почти полностью.

Аналитические пары линии $\frac{\text{Co } 3453,51}{\text{Fe } 3396,9}$, $\frac{\text{Ni } 3414,77}{\text{Fe } 3396,9}$, $\frac{\text{Ni } 3050,82}{\text{Fe } 3396,9}$.

Никель определялся по двум линиям, результаты хорошо сходятся. Содержание в пробе устанавливается как среднее этих двух определений. Чувствительность определений — 0,004% Co_2O_3 и Ni_2O_3 .

Литература

1. М. А. Ноткина, С. М. Солодовник. Зав. лабор., 1957, 23, № 5, 569.
2. В. В. Налимов. Применение методов математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.

3. Я. Д. Райхбаум. Изв. высших уч. зав., физика, 1959, № 3, 55.
4. Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых. Опт. и спектр., 1961, 10, № 4, 524.
5. G. Holdt, A. Strasheim. Appl. Spectroscopy, 1960, 14, N 3, 64.
6. H. Kaiser. Zr. anal. Chem., 1965, 210.

МЕТОДИКА ПРЯМОГО СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Fe, Al, Mg, Si, Ca, Pb И В В МОЛИБДЕНИТАХ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

С. В. Лончих, Я. Д. Райхбаум

Молибденит высокой чистоты (природный дисульфид молибдена MoS_2) получают в результате очистки молибденовых концентратов. В связи с широким использованием молибденита в технике последнее время значительно возросли требования к чистоте этого материала. Химический состав дисульфида молибдена высокой чистоты должен соответствовать нормам, указанным в табл. 1. Таким образом, допустимая погрешность при

Таблица 1

Предельные нормы содержания основного компонента и примесей
в молибденитах высокой чистоты (по техническим условиям)

MoS_2	Содержание примесей не более							
	SiO_2		CaO		MgO		R_2O_3^*	
	%	% расхожде- ния, абс.	%	% расхожде- ния, абс.	%	% расхожде- ния, абс.	%	% расхожде- ния, абс.
Не ниже 99,5	0,1	0,01	0,1	0,01	0,05	0,005	0,25	0,03

* R_2O_3 — сумма окислов Fe_2O_3 , Al_2O_3 , PbO_2 , Bi_2O_3 .

определении примесей лежит в пределах от 10 до 20% (относительная ошибка).

Методы химического анализа молибденитов высокой чистоты весьма трудоёмки и не удовлетворяют требованиям производства из-за их длительности и недостаточной точности. В связи с этим перед лабораторией физических методов анализа Иргиредмета была поставлена задача разработать методику прямого спектрографического определения указанных примесей в молибденитах.

В литературе мы не встречали сведений о методиках, разработанных для прямого спектрографического определения примесей в природном дисульфиде молибдена. В то же время имеет-

ся ряд работ, связанных с определением некоторых элементов в сплавах на молибденовой основе, в металлическом молибдене и других материалах [1—3 и др.].

Сложный спектр молибдена создает затруднения при разработке методики определения малых количеств примесей, которые можно преодолеть создав при анализе условия способствующие ослаблению интенсивности линий молибдена. Последнее достигается за счет введения в рабочую смесь угольного порошка, способствующего образованию труднолетучих карбидов молибдена.

В то же время использование только одного угольного порошка для разведения молибденитов при анализе, не позволяло добиться удовлетворительной воспроизводимости определений элементов-примесей. В связи с этим в графитовый порошок нами добавлялись окислы и другие соединения элементов, имеющих невысокий потенциал ионизации.

Были испытаны соединения CaO , Na_2CO_3 , NaCl , Ga_2O_3 . Сравнение их действия на интенсивность спектральных линий показало, что введение в пробы 2% Ga_2O_3 позволяет получить удовлетворительные по чувствительности и точности результаты определений. Как было показано Е. С. Костюковой (1964 г.), при меньших концентрациях галлия эффект от введения буфера недостаточный. В присутствии галлия горение дуги происходит более стабильно в течение 40—50 сек., т. е. времени, необходимого для испарения галлия из образца. Таким образом, в итоге проведенных испытаний была выбрана рабочая смесь, состоящая из 97,5% чистого угольного порошка и 2,5% окиси галлия.

Одной из основных задач, которую пришлось решать при разработке методики анализа, явилось испытание пригодности различного типа эталонов. При выполнении настоящей работы нами были использованы три способа приготовления эталонов. Первый из них заключался в выборе, в качестве головного образца и разбавителя таких материалов, которые по общему химическому составу и физическим свойствам полностью соответствовали анализируемым пробам. С этой целью для эталонирования выбирались молибдениты различной чистоты, поступающие на анализ в лабораторию (эталон типа А).

Второй прием (Б) заключался в приготовлении синтетических эталонов, при этом в качестве основы выбирался молибденит высокой чистоты с наименьшим содержанием примесей. Эталонируемые элементы вводились в него в виде соответствующих окислов. Учет содержания примесей в основе производился с помощью способа добавок.

Третий способ (В) также заключался в приготовлении синтетических эталонов, но при этом в качестве основы использовался молибденовый ангидрид.

Основные затруднения, связанные с применением первого способа, заключался в том, что установление «истинного» содержа-

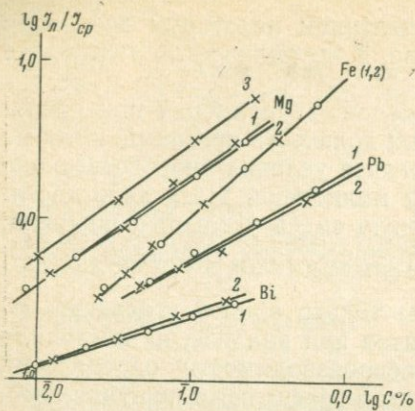


Рис. 1. Градуировочные графики для определения Bi, Pb, Mg и Fe, построенные по трем сериям эталонов 1 — серия А; 2 — серия Б; 3 — серия В

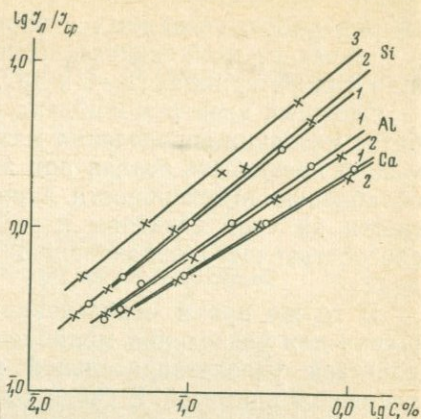


Рис. 2. Градуировочные графики для определения Si, Al и Ca, построенные по трем сериям эталонов 1 — серия А; 2 — серия Б; 3 — серия В

ния эталонируемых элементов, требует участия в проведении химических определений нескольких лабораторий.

Второй и третий приемы приготовления эталонов просты в исполнении, но влияние химической связи элементов на интенсивность спектральных линий может приводить к значительным методическим ошибкам.

На рис. 1 и 2 проведено сравнение градуировочных графиков для трех серий эталонов. Сравнение градуировочных графиков позволяет сделать заключение, что при анализе молибденитов высокой чистоты могут быть использованы как эталоны типа А, так и эталоны типа Б.

Эталон, приготовленный введением окислов элементов в молибденовый ангидрид (тип В), не могут быть использованы при анализе. Смещение градуировочных графиков, построенных по указанному эталону, связано, по-видимому, с различными формами соединений молибдена составляющего основу для приготовления эталонов.

Краткое описание методики анализа

Методика основана на измерении относительной интенсивности спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения — молибдена и учета фона.

Рекомендуемые пары аналитических линий и условия анализа приведены в табл. 2.

Уменьшение распыления материала и выбрасывания его из

Таблица 2

Аналитические линии примесей, определяемые в молибдените высокой чистоты, и условия анализа

Элемент	Длины волн, Å	Длины волн, сравнения, Å	Условия анализа
Si	2881,59	2879,05	Область концентраций: от 0,001 до 0,3%. Разведение рабочей смесью 1:4, т. е. берется 1 часть пробы (эталона) и 4 части рабочей смеси.
Ca	3179,30	3163,90	
Mg	2795,54	2974,57	Спектрограф ДФС-8, фотографирования во 2-м порядке (установка барабана 590). Фотопластинки: спектральные тип. П, чувствительностью 16—22 ед. ГОСТА.
	2852,13		
Al	3032,16	3079,88	Освещение щели трехлинзовое; ширина щели 0,015 мм.
	2652,49		
Fe	3020,64	3031,21	Источник возбуждения спектра—дуга постоянного тока, 12 а, электрод с пробой служит анодом.
Pb	2833,07	2879,05	Время экспозиции 60 сек. Электроды стандартной формы (3,5×4 мм), с толщиной стенок 0,75 мм.
Bi	3067,72	3079,88	Проявитель: металгидрохиноновый.
	2897,98		

канала электрода достигается за счет того, что у дна канала электрода высверливается отверстие диаметром 1 мм.

Перемешивание и истирание проб производится в ступке из полиэтилена или плексиглаза. При подготовке проб, фотографировании спектров и других операциях, необходимо обращать особое внимание на возможность загрязнения. Поэтому при проведении операций, связанных с анализом молибденитов высокой чистоты, должны выполняться все требования, предъявляемые к лаборатории, имеющей дело с чистыми материалами. В табл. 3 приведены результаты сравнения спектральных и химических определений на указанные примеси.

Так как Al, Fe, Pb и В при химическом анализе в лаборатории завода отдельно не определялись, то сопоставление производилось для сумм окислов этих элементов.

Не имело смысла ввиду затруднений, связанных с химическим методом анализа, проводить количественную оценку расхождений между спектральными и химическими определениями. О правильности полученных результатов мы могли судить в основном по совпадению аналитических графиков для серий эталонов, приготовленных из стандартного образца 180 посредством введения окислов примесей в молибденит высокой чистоты.

Таблица 3

Сравнение результатов химического и спектрального определения примесей

№ п/п	Номер пробы	Спектральный анализ				
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PtO ₂	Bi ₂ O ₃	Σ
1	6	0,042	0,06	0,003	0,025	0,12
2	12	0,09	0,057	0,006	0,03	0,18
3	15	0,12	0,08	0,009	0,02	0,23
4	16	0,02	0,04	0,009	0,025	0,10
5	22	0,056	0,14	0,006	0,02	0,22
6	23	0,10	0,10	0,01	0,02	0,23
7	16	0,20	0,08	0,005	0,03	0,31
8	22	0,15	0,063	0,004	0,01	0,22
9	23	0,20	0,06	0,005	0,016	0,28
10	24	0,17	0,095	0,009	0,01	0,28
11	38	0,038	0,06	0,004	0,025	0,12
12	51	0,043	0,07	0,009	0,03	0,15
13	63	0,07	0,08	0,008	0,016	0,17

* Химические анализы были проведены в лаборатории завода Скопинцветмет Т. С. Стукаловой.

Случайные ошибки, связанные с нестабильностью и недостаточной воспроизводимостью условий анализа, оценивались путем многократного фотографирования спектров проб с известной концентрацией элементов-примесей.

Выводы

1. Разработана методика прямого спектрографического определения Ca, Mg, Si, Fe, Al, Pb и Bi в молибденитах высокой чистоты. Точность определений характеризуется коэффициентом вариации, лежащим в пределах 7—16%, в зависимости от определяемого элемента и удовлетворяет техническим условиям. Без существенных изменений методика может быть распространена на более высокие концентрации элементов.

2. Методика позволяет одному аналитику проводить определение указанных примесей в 5 пробах за 7-часовой рабочий день, в то время как для этих же определений, проводимых с помощью химического анализа, потребовалось бы 3—4 дня.

3. Испытания методики в спектральной лаборатории завода Скопинцветмет позволяет заключить, что способ прямого спектрографического определения примесей в молибденитах имеет существенные преимущества как в экспрессности, так и в точности анализа.

4. По-видимому, целесообразно предусмотреть утверждение спектрального метода в технических условиях, разрабатываемых в настоящее время при производстве молибденитов высокой чистоты.

Химический анализ			SiO ₂		MgO		CaO	
Σ	PbC ₂	Bi ₂ O ₃	спектр.	хим.	спектр.	хим.	спектр.	хим.
0,10	—	—	0,05	0,05	0,039	0,04	0,093	0,17
0,15	—	—	0,087	0,07	0,053	0,05	0,13	0,14
0,21	—	—	0,05	0,08	0,055	0,06	0,089	0,21
0,12	—	—	0,04	0,05	0,014	0,04	0,076	0,13
0,20	—	—	0,052	0,04	0,076	0,18	0,35	0,30
0,19	—	—	0,072	0,04	0,09	0,13	0,16	0,20
0,31	—	—	0,04	0,07	0,03	0,02	0,09	0,13
0,22	—	0,007	0,04	—	0,03	0,04	0,083	0,12
0,30	—	0,011	0,063	0,06	0,024	—	0,076	0,11
0,27	—	0,016	0,058	0,06	0,032	—	0,16	0,15
0,10	—	0,04	0,045	—	0,007	0,04	0,066	0,06
0,13	0,01	—	0,05	0,04	0,06	0,05	0,09	0,07
0,16	0,01	0,02	0,045	0,05	—	—	—	—

Литература

1. М. Э. Брицке, А. Н. Бронштейн и др. Сб. «Материалы 2-го Всесоюзного совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии». М., НТО ЦМ, 1957.
2. А. Т. Карабаш, З. Н. Самсонова и др. Сб. «Методы определения примесей в чистых металлах. Труды Комиссии по аналитической химии», 1960, 12.
3. А. А. Фришберг. Труды Института металлургии им. А. А. Байкова. М., 1964.
4. А. Б. Шаевич, С. Б. Шубина. Промышленные методы спектрального анализа. Металлургия, 1966.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУДАХ

Э. Я. Огнева

Известно, что свинцово-цинковые руды отличаются сложностью минерального состава. В зависимости от условий рудообразования они, помимо свинца и цинка, могут содержать различные количества железа, серы, а также ряда ценных примесей (индия, галлия, кадмия, сурьмы, олова, серебра и др.). Примеси этих элементов могут присутствовать в руде в виде сульфидов, окислов или более сложных соединений. Кроме того, в процессе

переработки этих руд образуется металлическая фаза, которая также должна быть подвергнута анализу. Химический анализ такого сложного материала представляет трудную задачу и требует длительного времени, а также большого расхода дорогостоящих реактивов.

В связи с этим все больше внимания уделяется в последнее время усовершенствованию количественных спектральных определений элементов-примесей. Трудности в разработке таких методов связаны в основном со сложностью подбора эталонов, так как различие основы анализируемых проб и эталонов вызывает значительные и трудноустраняемые ошибки. Кроме того, для анализа металлической фазы необходимы условия, совершенно отличные от условий, применяемых при анализе порошковых проб. Поэтому при разработке описываемой ниже методики основное внимание уделялось следующим вопросам:

1. Переведению всех компонентов пробы в однотипные химические соединения.
2. Нивелированию основного состава различных проб.
3. Определению большинства элементов из одной навески.

Для перевода металлических проб в окисленную форму их растворяли при слабом нагревании в азотной кислоте (1:1). После выпаривания сухие остатки прокаливались при температуре 150—200° до полного удаления окислов азота, получающихся в результате разложения нитратов металла. После такой обработки остатки содержали только окисленные соединения.

Усреднение состава основных компонентов анализируемых проб достигалось путем разбавления окисленного материала в пять раз смесью 70 частей кварца и 30 частей окиси железа.

Конечно, такое разбавление не избавляет полностью результаты анализа от ошибок, вносимых влиянием третьих элементов. Однако большее разбавление значительно снизило бы концентрацию примесей и тем самым уменьшило точность анализа.

Таким образом, в результате описанных операций может быть получена серия сравнительно однородных проб на железисто-силикатной основе, соответствующей основе свинцово-цинковых руд.

Одновременное определение нескольких элементов представляет значительные трудности, состоящие главным образом в выборе оптимальных условий испарения и возбуждения, которые удовлетворяли бы сразу всем изучаемым элементам.

В нашем случае задача облегчалась тем, что летучести окислов определяемых элементов относительно близки между собой и это определяет практически одновременное поступление их в пламя дуги [1].

Оптимальные условия анализа подбирались путем изучения кривых испарения перечисленных элементов из железисто-си-

ликатной основы при варьировании состава рабочей смеси, силы, тока, формы электродов и сорта фотопластинок.

Так как в нашем распоряжении не было естественной пробы, соответствующей по составу основных компонентов анализируемым образцам, то для приготовления эталонов использовалась основа, состоящая из 70 частей кварца и 30 частей окиси железа. В последнюю было введено 10% CdO; 10% PbO и 1% In₂O₃. Таким образом, был получен исходный стандарт, а все последующие готовились последовательным разбавлением предыдущих основой.

В качестве буфера применялась смесь 20 частей K₂SO₄ и 80 частей угольного порошка. Внутренним стандартом служил висмут (2% Bi₂O₃).

Пробы разбавлялись в отношении 1:1 рабочей смесью и испарялись из канала электрода угольной дуги переменного тока, питаемого от генератора ДГ-1 при силе тока 15а. Глубина канала была 4 мм, а диаметр 3 мм. Фотографирование спектров производилось на спектрографе КСА-1 при ширине щели 10μ на фотопластинки «спектральные, тип 2», 16 ед. ГОСТа. Время экспозиции составляло 1,5 мин.

Градуировочные графики строились по следующим аналитическим парам:

In 3039,356	Bi 2897,975
Cd 3261,06	Bi 2897,975
Pb 2802,00	Bi 2897,975

Причем при определении индия производился учет наложения линии железа на аналитическую линию индия [2].

Чувствительность определения для индия составляла $1 \cdot 10^{-4}$, для кадмия $3 \cdot 10^{-3}\%$ и для свинца — $3 \cdot 10^{-2}\%$.

Для приготовления стандартов при анализе окисленных свинцовых руд и продуктов их переработки также использовалась искусственная смесь кварца и окиси железа, по составу соответствующая основе огарков. В исходный стандарт было введено 10% H₃AsO₄, 3% Sb₂O₃, 1% Ga₂O₃, 3% SnO₂ и 1% Ag₂O. Путем трёхкратного разбавления было получено семь эталонов.

Известно, что чувствительность определения мышьяка в цинковых пробах выше, чем в прочих материалах, поэтому была использована буферная смесь, состоящая из 80 частей угольного порошка и 20 частей окиси цинка (окись цинка способствовала также более спокойному горению дуги). В качестве внутреннего стандарта в буфер был введен 1% In₂O₃. Пробы смешивались с буфером в отношении 1:1.

Так как аналитическая линия мышьяка 2860 Å появляется только с десятых долей процента, то пришлось увеличить навеску, и испарение производилось из электрода с глубиной канала 8 мм и диаметром 3 мм. Чувствительность в этом случае

повышалась до 0,03%. Если и такой чувствительности оказывалось недостаточно, то спектр каждого стандарта и каждой пробы снимался дважды на одно место. Это давало возможность повысить чувствительность еще на треть порядка.

Спектр возбуждался в дуге переменного тока силой 20 а, что позволяло уменьшить экспозицию до 2 мин. За это время определяемые элементы успевают полностью испариться. Фотографирование спектров производилось для области 2700—3100 Å на фотопластинки «спектральные тип 2» 2 ед. ГОСТа, а для области 3100—3400 Å на фотопластинки «спектральные тип 1» 1, 2 ед. ГОСТа.

Градуировочные графики строились по следующим аналитическим парам:

As	2860,452	In	2932,624
Sb	2877,915	In	2932,624
Sn	2850,618	In	2932,624
Ga	2944,175	In	2932,624
Ag	3382,891		фон

Воспроизводимость при анализе по изложенным выше методикам (табл. 1) оценивалась по результатам текущих анализов по способу, описанному В. В. Налимовым [3] и Дорффелем [4].

При проверке достоверности результатов анализа (табл. 2) сопоставлялись результаты выполненных нами определений индия, кадмия и галлия с данными, полученными спектральной лабораторией Иркутского института редких металлов. Так как сравниваемые концентрации лежали в интервале, соответствующем одному порядку, то при статистической обработке результатов, полученных в двух лабораториях, использовался критерий Стьюдента (t -критерий) и вычисления производились по формулам:

$$S_d^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n d_i \right)^2 / n}{n - 1} \quad \text{и} \quad t(f, p) = \frac{d \sqrt{n}}{S_d},$$

где d_i — разность содержания элемента по данным нашей лаборатории и лаборатории Иргиредмета; S_d — дисперсия величины; n — число проб, подвергшихся анализу; p — уровень значимости; f — число степеней свободы.

Эти формулы дают возможность сравнить средние значения для двух методик с разной ошибкой воспроизводимости.

Так как во всех трех случаях вычисленные значения t -критерия не превышают табличных, мы можем утверждать со статистической уверенностью, равной 95%, что при определении кадмия, индия и галлия по методике, разработанной в нашей лаборатории, нет значимого расхождения с определениями, вы-

Таблица 1

Оценка воспроизводимости результатов определения индия, кадмия, свинца, мышьяка, сурьмы, олова и серебра в цинковых и свинцовых рудах и продуктах их восстановления

Аналитическая пара, Å	$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$	n	$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{2n}}$	$v_x = \frac{S_x}{\bar{x}} 100\%$
In 3039	$14 \cdot 10^{-4}$	14	$1,5 \cdot 10^{-4}$	11
Bi 2993				
Cd 3256	$11 \cdot 10^{-2}$	14	$1,37 \cdot 10^{-2}$	12
Bi 2993				
Pb 2802	$15 \cdot 10^{-2}$	15	$1,65 \cdot 10^{-2}$	11
Bi 2993				
As 2860	$60 \cdot 10^{-2}$	20	$4,7 \cdot 10^{-2}$	8
In 2932				
Sn 2860	9,0	22	1,2	13
In 2932				
Sn 2850	$60 \cdot 10^{-4}$	17	$3 \cdot 10^{-4}$	5,0
In 2932				
In 3383	$30 \cdot 10^{-3}$	11	$1,3 \cdot 10^{-3}$	13
фон				
Sb 2878	$60 \cdot 10^{-3}$	20	$6 \cdot 10^{-3}$	10
In 2932				
Ga 2944	$20 \cdot 10^{-4}$	24	$2 \cdot 10^{-4}$	10
In 2932				
Ag 3383	$60 \cdot 10^{-3}$	22	$7,2 \cdot 10^{-3}$	12
фон				

Примечание: x_i — содержание элемента в i -й пробе; n — число проб; $2n$ — число определений; S_x — средняя квадратичная ошибка воспроизводимости; d_i — разность между параллельными определениями; v_x — относительная квадратичная ошибка, или коэффициент вариации.

полненными в лаборатории Иргиредмета. К сожалению, мы не располагаем соответствующими данными для других элементов.

В процессе работы была многократно проанализирована проба исходной свинцовой руды, для которой имелись данные химического анализа, выполненного в двух лабораториях. В табл. 3 приводятся средние значения химического и спектрального анализа нескольких элементов.

Таблица 2

Сравнение результатов определения кадмия, индия и галлия в продуктах переработки свинцово-цинковых руд по данным двух лабораторий

Элемент	\bar{d}	S_d	f	p	$t(p, f)$ вычисленное	$t(p, f)$ табличное
Cd	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	13	0,05	1,03	2,16
In	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	3	0,05	0,9	3,18
Ga	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	11	0,05	1,16	2,20

Таблица 3

Сравнение результатов химического и спектрального анализа свинцовой руды

	As	Sb ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Ag
Химического анализа	3,64	0,072	0,0015	0,046
Спектрального анализа	3,60	0,039	0,0013	0,044

Литература

1. А. К. Русанов, В. М. Алексеев, В. Г. Хитров. Количественное определение редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат, 1960.
2. Э. Я. Огнева. Наст. сборник.
3. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.
4. К. Doerffel. Zr. anal. Chem., 1962, 185, N 1.

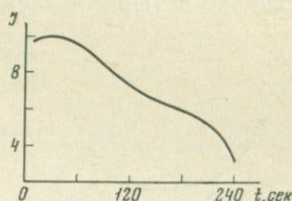
СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ В КАРБОНАТИТАХ

Е. В. Смирнова

Анализ карбонатитов на отдельные редкоземельные элементы и иттрий, а также определение суммы TR (включая иттрий) представляет интерес для широкого круга геологов при исследовании условий формирования различных типов карбонатитов и при изучении вопроса образования в них редкоземельных месторождений. В различных карбонатитах и в кальцитах из них

сумма редких земель обычно превышает 0,05%, и большинство отдельных элементов имеют содержания больше предела чувствительности спектрального определения [1]. Однако, как уже упоминалось в [2], увеличение количества кальция в пробе приведет к значительному увеличению интенсивности фона, а следовательно, и к уменьшению чувствительности линии. Для некоторых элементов чувствительность уменьшается также за счет того, что наиболее чувствительные линии лежат вблизи линий кальция. Например, самые чувствительные линии празеодима $\text{Pr } 4223,0 \text{ \AA}$ и $\text{Pr } 4225,3 \text{ \AA}$ перекрываются фоном от интенсивной линии кальция $\text{Ca } 4226,7 \text{ \AA}$, а наиболее чувствительные линии самария также лежат вблизи линий кальция ($\text{Sm } 4424,3 \text{ \AA}$ и $\text{Ca } 4425,4 \text{ \AA}$; $\text{Sm } 4434,3 \text{ \AA}$ и $\text{Ca } 4435,0 \text{ \AA}$). В связи с этим чувствительность определения самария и празеодима уменьшается до

Рис. 1. Кривая испарения кальция из карбонатитов



сотых долей процента в присутствии больших содержаний кальция. Во многих случаях влияние линий основы можно устранить разделением испарения примеси и основы во времени. Для этих целей используют химические реакции в кратере электрода, позволяющие получить легколетучее соединение для примеси и труднолетучее — для основы. Однако при испарении редкоземельных элементов из карбонатитов этим способом вряд ли можно воспользоваться по следующей причине. Редкоземельные элементы легко образуют очень устойчивые труднолетучие окислы и перевести их в более летучие соединения, например, в хлориды, за короткое время экспозиции невозможно. Но, если нам все-таки удалось бы получить легколетучее соединение редких земель, это не привело бы к желаемому результату, так как интенсивное испарение кальция начинается уже с первых секунд горения дуги (рис. 1) несмотря на то, что в кратере электрода происходит реакция разложения $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, позволяющая получить наиболее труднолетучее соединение кальция CaO (температура кипения равна 2850°C). Поэтому непосредственно при испарении из кратера электрода мы не смогли разделить во времени поступление кальция и редких земель. Отделение же кальция предварительно химическим путем значительно усложнит подготовку пробы и уменьшит экспрессность анализа. В связи с этим нам пришлось отказаться от определения Sm и Pr , хотя они

вместе составляют около 8% от всей суммы редких земель. Остальные элементы (на примере кальцитов из карбонатитов) распределяются следующим образом: около 85% приходится на сумму элементов Ce, La, Nd и Y, немногим более 4% — на сумму Gd и Dy и только примерно 3% — на оставшиеся 7 элементов группы TR. Таким образом, определяющими сумму являются четыре элемента Ce, La, Nd и Y. Их можно определять совместно в области 4000—4400 Å, но тогда для анализа других элементов, например Gd и Dy, имеющих наиболее чувствительные линии в области 3000—3500 Å, потребуется дополнительная съемка (ввиду сложности спектра редких земель съемку следует производить на спектрограф большой дисперсии). Увеличение времени анализа за счет дополнительной съемки будет не оправдано, если учесть, что Gd и Dy дают незначительный вклад в сумму TR. В связи с этим при анализе карбонатитов мы решили ограничиться только четырьмя элементами.

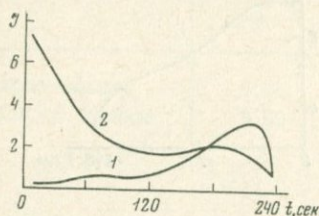


Рис. 2. Изменение интенсивности линии Ce 4248,7 Å (1) и интенсивности фона (2) вблизи линии во времени

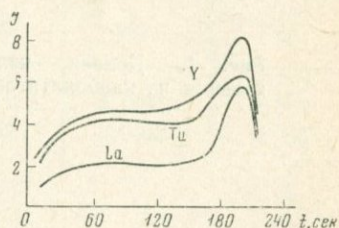


Рис. 3. Кривые изменения интенсивности линий La 433,37 Å, Tu 4242,1 Å и Y 4374,9 Å во времени

Наиболее чувствительные линии неодима лежат в области 4000—4400 Å, поэтому для анализа пришлось выбрать именно эту область, хотя она имеет значительный фон в присутствии больших содержаний кальция. Кривые изменения во времени интенсивности фона I_f вблизи линии Ce 4248,7 Å и интенсивности самой линии I_l представлены на рис. 2, откуда видно, что 30—40% спектральной энергии фона приходится на первые 40 сек. горения дуги (полная экспозиция 4 мин.), а энергия излучения линии за это время составит лишь незначительную часть от ее полной энергии излучения. Для остальных элементов и элемента сравнения тулия за первые 40 сек. энергия излучения линии также составит небольшую часть, примерно 5—10% от общей энергии излучения (см. рис. 3), поэтому первые 40 сек. горения дуги можно вообще не регистрировать, что даст возможность значительно уменьшить интенсивность фона, особенно в области 4200—4400 Å. Ошибка воспроизводимости анализа при таком способе регистрации практически не увеличивается и для различных элементов коэффициент вариации лежит в пределах 12—20%, причем он не зависит от концентрации, так как нижняя

граница предела определения несколько выше предела чувствительности:

Коэффициент вариации, % . Ce La Nd Y
 15 15 12 20

Пределы определений, аналитические линии и другие параметры методики анализа сведены в таблицу.

Условия анализа карбонатитов на Ce, La, Nd и Y и основные параметры методики

Аналитические линии определяемых элементов и элемента сравнения Ti, Å	Ce 4248,7 La 4333,7 Nd 4012,2 Y 4374,9 Ti 4242,1
Предел определения, %	Ce 0,01—0,3 La 0,003—0,1 Nd 0,003—0,03 Y 0,0005—0,01
Эталоны	Основной является кальцит, не содержащий редкие земли. Определяемые элементы вводятся в виде окислов
Приготовление проб	Проба смешивается в отношении 1:1 с угольным порошком, содержащим 0,02 % Ti ₂ O ₃
Размер электродов	Проба навзвзается в анод, диаметр 3,5 мм, глубина 4 мм
Прибор	ДФС-13, Д-2 Å/мм: ширина щели 0,020—0,025 мм; трехлинзовая система освещения
Фотографические пластинки	Тип 1: 1,4 ед. ГОСТ
Источник возбуждения	Дуга постоянного тока, силой тока 10 а
Время экспозиции	Полное испарение пробы (3,5—4 м), причем первые 40 сек. не регистрируются
Аналитические графики	$\lg \frac{I_{\text{л}}}{I_{\text{сп}}}$ от $\lg C$

Данным способом при необходимости можно одновременно анализировать эрбий и иттербий по довольно чувствительным линиям Er 4008,0 Å и Yb 3988,0 Å.

Литература

1. С. К. Калинин, Э. Е. Файн. Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата, 1962.
2. Е. В. Смирнова. Настоящий сб.

Предисловие	5
Граница обнаружения элементов-примесей в горных породах	
А. И. Кузнецова, Я. Д. Райхбаум. О расчете границы обнаружения элементов при спектральном анализе горных пород	7
И. А. Кринберг. Зависимость предельной чувствительности спектрального анализа от индивидуальных свойств определяемого элемента	11
Е. В. Смирнова. О возможности повышения чувствительности спектрального определения лантана, церия, неодима и иттрия в горных породах	17
В. А. Легейдо, А. И. Кузнецова, Э. Я. Огнева. Одновременное спектрографическое определение свинца, олова, цинка и таллия в гранитоидах	24
Э. Я. Огнева. Учет наложения линий железа и марганца при спектральном определении индия	27
А. Д. Глазунова. Повышение чувствительности определения элементов-примесей в горных породах при использовании пневматического способа введения проб в облако разряда	30
В. Н. Сарапулова, И. Я. Коротаяева, В. В. Поликарпочкин. Количественное определение малых содержаний золота в методе соосаждения с гидроксидом железа	34
Точность спектрального анализа элементов-примесей в горных породах	
С. В. Лончих. К вопросу об оценке правильности спектрального анализа	39
Р. И. Дубов. Влияние дискретности записей на точность результатов измерений	44
Р. И. Дубов. Дисперсионный анализ ошибок измерений	57
Э. Я. Огнева, В. Р. Огнев. Планирование выборочного контроля при спектральном анализе геологических проб	69
И. А. Кринберг, Е. В. Смирнова. Ошибки расчета при фотографических методах спектрального анализа и возможности их устранения с помощью ЭВМ	76
В. Н. Аполицкий. Моделирование характеристической кривой фотопластины и градуировочного графика	80

Л. Л. Петров. Влияние состава проб на результаты спектрального определения бериллия при геохимических исследованиях	87
А. С. Самбуева, Н. А. Татарнинова, С. А. Шипицын. Исследование потерь элементов при озолении проб в камерном электроде	93

**Частные методики количественного анализа примесей
в горных породах**

В. Р. Огнев, Л. Л. Петров. Количественное спектральное определение фтора в гранитоидах	97
А. И. Кузнецова. Спектральный метод определения примесей в пиритах	104
С. В. Лонцих, Я. Д. Райхбаум. Методика прямого спектрографического определения Fe, Al, Mg, Si, Ca, Pb и В в молибденитах высокой чистоты	110
Э. Я. Огнева. Количественное спектрографическое определение некоторых элементов в свинцово-цинковых рудах	115
Е. В. Смирнова. Спектрографическое определение некоторых редкоземельных элементов и иттрия в карбонатах	120

**Спектральный анализ элементов-примесей
в горных породах**

*Утверждено к печати
Институтом геохимии СО АН СССР*

Редактор издательства И. А. Клинцева
Художественный редактор С. А. Литвак
Художник А. А. Кущенко
Технические редакторы В. Д. Прилепская, И. А. Макоглонова

Сдано в набор 20/IV 1972 г. Подписано к печати 14/VIII-1972 г.
Формат 60×90^{1/16}. Усл. печ. л. 8 Уч.-изд. л. 7,8
Тираж 1150 экз. Тип. зак. 5015. Бумага № 2
Т-07282. Цена 78 коп.

Издательство «Наука»
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука».
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

О расчете границы обнаружения элементов при спектральном анализе горных пород. А. И. Кузнецова, Я. Д. Райхбаум.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Для оценки чувствительности определения элементов-примесей используется способ «холостого» опыта. Показано, что этот способ не только определяет границу обнаружения элементов для той или иной методики, но и позволяет выявить основные факторы, ограничивающие чувствительность анализа. Илл. 1. Табл. 2. Библ. назв. 6.

УДК 543.42

Зависимость предельной чувствительности спектрального анализа от индивидуальных свойств определяемого элемента. И. А. Криенберг.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Проводится теоретическая оценка предела чувствительности в зависимости от индивидуальных свойств определяемых элементов. Полученные выводы могут быть использованы для оценки перспектив повышения чувствительности спектральной линии. Илл. 2. Библ. назв. 16.

УДК 543.42

О возможности повышения чувствительности спектрального определения лантана, церия, неодима и иттрия в горных породах. Е. В. Смирнова.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Рассматривается метод прямого спектрального определения редких земель в горных породах. Автором проведена всесторонняя оценка возможности повышения чувствительности определения редкоземельных элементов за счет увеличения энергии излучения спектральных линий. Илл. 4. Табл. 2. Библ. назв. 16.

УДК 543.42

Одновременное спектрографическое определение свинца, олова, цинка и таллия в гранитоидах. В. А. Легейдо, А. И. Кузнецова, Э. Я. Огнева.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

На основании теоретической оценки предельной чувствительности свинца, олова и цинка выбираются оптимальные условия, при которых возможно одновременное определение кларковых содержаний указанных элементов. Табл. 2. Библ. назв. 5.

УДК 543.42

Учет наложений линий железа и марганца при спектральном определении индия. Э. Я. Огнева.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Снижение границы определения индия достигается использованием чувствительных линий, которые мало применяются вследствие наложения линий железа и марганца. Приводятся результаты учета такого наложения. Илл. 1. Табл. 1. Библ. назв. 3.

УДК 543.42

«Повышение чувствительности определения элементов-примесей в горных породах при использовании пневматического способа введения проб в облако разряда». А. Д. Глазунова.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Разработана методика определения целого ряда элементов, присутствующих в горных породах в концентрациях 10—10⁻²%. Использование пневматического способа введения пробы в разряд и светосильного прибора СТЭ-1 позволяет автору проводить определения многих элементов с чувствительностью, на порядок превышающей чувствительность определения при испарении из канала угольной дуги. Табл. 3. Библ. назв. 10.

Количественное определение малых содержаний золота в методе соосаждения с гидроокисью железа. В. Н. Сарапулова, И. Я. Коротаева, В. В. Поликарпкии.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Показано, что в данном методе чувствительность определения золота ограничивается уровнем заражений, возникающих при химическом концентрировании золота. Изучен закон распределения помех, обусловленных заражениями. Илл. 3. Библ. назв. 4.

УДК 543.42+519.25

К вопросу об оценке правильности спектрального анализа. С. В. Лондих.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Обсуждается прием обработки результатов анализа для выявления систематической ошибки при контроле по пробам с известными концентрациями определяемых элементов или систематического расхождения между различными сериями измерений.

Табл. 1. Библ. назв. 4.

УДК 543.42+519.25

Влияние дискретности записей на точность результатов измерений. Р. И. Дубов.

В статье рассматриваются способы представления и обработки результатов спектрального анализа металлометрических проб. Предлагается графо-аналитический прием, позволяющий выбрать оптимальную величину интервала дискретности для различных случаев применения спектрального анализа в геологии.

Илл. 6. Библ. назв. 6.

УДК 543.42+519.25

Дисперсионный анализ ошибок измерений. Р. И. Дубов.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Изучается закон распределения ошибок при спектральном анализе. В зависимости от закона распределения устанавливаются различные способы представления результатов анализа и методы оценки систематической погрешности.

Табл. 1. Библ. назв. 3.

УДК 543.42

Планирование выборочного контроля при спектральном анализе геологических проб. Э. Я. Огнева, В. Р. Огнев.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Статья посвящена использованию методов статистического выборочного контроля качества продукции в практике спектральной лаборатории для оценки качества анализов. Предлагается план выборочного контроля, позволяющий делать оценку каждой партии анализов. Илл. 3. Табл. 2. Библ. назв. 6.

УДК 543.42

Ошибки расчета при фотографических методах спектрального анализа и возможности их устранения с помощью ЭВМ. И. А. Крипберг, Е. В. Смирнова.— Сб. «Спектральный анализ элементов в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Работа относится к проблеме повышения точности и экспрессности расчетов, проводимых при количественном спектральном анализе. Показывая, что существующие методы недостаточно точны, авторы предлагают применять ЭВМ для расчета результатов спектрального анализа. Характеристическая кривая фотоэмульсии преобразуется по Пейзулаеву. Илл. 1. Библ. назв. 5.

УДК 543.42

Моделирование характеристической кривой фотопластики и градуировочного графика. В. Н. Аполицкий.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

В статье рассмотрены возможности и преимущества моделирования характеристической кривой и градуировочного графика с помощью специальной приставки к микрофотометру. Показано, что применение такой приставки повышает точность и экспрессность расчетов при спектральном анализе. Илл. 6. Библ. назв. 6.

УДК 543.42

Влияние состава проб на результаты спектрального определения бериллия при геохимических исследованиях. Л. Л. Петров.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Разработана методика определения Be в гранитоидах. Подробно рассмотрено влияние состава проб на положение аналитических графиков. Даются рекомендации о выборе эталонов. Илл. 4. Библ. назв. 13.

УДК 543.42

Исследование потерь элементов при термическом озонении проб в камерном электроде. А. С. Самбулаева, Н. А. Татарина, С. А. Шипицын.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Излагается разработанный авторами метод определения потерь некоторых элементов при термическом озонении с помощью испарительной установки ИГУ. Метод позволяет выбрать оптимальный режим озонения и оценить долю потерь при различных температурах озонения по спектральным энергиям линий элементов. Илл. 3. Библ. назв. 6.

УДК 543.42

Количественное спектральное определение фтора в гранитоидах. В. Р. Огнев, Л. Л. Петров.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Представлены результаты исследований влияния формы химических соединений фтора и химического состава гранитоидов на правильность анализа фтора по полосе $\text{CaF} - 5291 \text{ \AA}$. Большое внимание авторы уделяют вопросу о рациональном выборе внутреннего стандарта. Илл. 4. Табл. 4. Библ. назв. 7.

УДК 543.42

Спектральный метод определения примесей в пиритах. А. И. Кузнецова.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Излагается методика анализа пиритов, обладающих сложным спектром. Для подавления спектра железа автор использует буферную смесь, содержащую фтористый натрий и серу. Илл. 3. Табл. 3. Библ. назв. 6.

УДК 543.42

Методика прямого спектрографического определения Fe, Al, Mg, Si, Ca, Pb и В в молибденитах высокой чистоты. С. В. Лончих, Я. Д. Райхбаум.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Разработана методика определения примесей, обладающая достаточно высокой чувствительностью, точностью и производительностью. Путем подбора соответствующей буферной смеси устранены затруднения, связанные со сложным спектром молибдена. Илл. 2. Табл. 3. Библ. назв. 4.

УДК 543.42

Количественное спектрографическое определение некоторых элементов в свинцово-цинковых рудах. Э. Я. Огнев.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Работа посвящается усовершенствованию приемов количественного спектрального анализа применительно к контролю технологических процессов переработки минерального сырья. Табл. 3. Библ. назв. 4.

УДК 543.42

Спектрографическое определение некоторых редкоземельных элементов и иттрия в карбонатах. Е. В. Смирнова.— Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». Изд-во «Наука», 1972.

Описана методика анализа карбонатитов на Ce, La, Nd и Y. Выбор начального момента экспозиции позволяет автору значительно уменьшить фон, возникающий при больших концентрациях кальция. Илл. 3. Табл. 1. Библ. назв. 2.

78 коп.

6

388



ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·