

А. Г. Орлов

**МЕТОДЫ  
РАСЧЕТА  
В КОЛИЧЕСТВЕННОМ  
СПЕКТРАЛЬНОМ  
АНАЛИЗЕ**

А. Г. Орлов

МЕТОДЫ  
РАСЧЕТА  
В КОЛИЧЕСТВЕННОМ  
СПЕКТРАЛЬНОМ  
АНАЛИЗЕ

*Издание второе, переработанное и дополненное*

4872



ЛЕНИНГРАД «НЕДРА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1986



Орлов А. Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе.— 2-е изд., перераб. и доп.— Л.: Недра, 1986.— 215 с.

Приведены приемы численных и графических расчетов на всех этапах количественного спектрального анализа горных пород, руд, минералов; даны формулы для расчета различных показателей, используемых при фотографических методах анализа. Показаны приемы статистической обработки результатов спектроаналитических определений; рассмотрено применение статистических методов при решении различных аналитических задач.

Второе издание (1-е изд.— 1977 г.) дополнено материалами по оценке предела обнаружения элементов, расчетами при гетерохромной фотометрии. Приведены некоторые программы для вычислений на микрокалькуляторах «Электроника БЗ-34» и «Электроника МК-54», а также спектроскопические и статистические таблицы, позволяющие выполнять необходимые расчеты, не прибегая к другим справочным руководствам.

Для работников аналитических лабораторий геологических организаций и других отраслей народного хозяйства.

Табл. 18, ил. 37, прил. 12, список лит. 50 назв.

Рецензент — канд. техн. наук Н. А. Макулов (ГЕОХИ АН СССР).

## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание книги вышло в 1977 г. и быстро разошлось. Это объясняется, вероятно, прежде всего прикладным ее характером, так как исходная идея заключалась в том, чтобы сделать эту книгу настольным руководством для инженера-спектроскописта. Насколько это удалось автору в первом издании — судить читателю.

С момента выхода первого издания прошло почти десять лет. За это время широко развилось математическое обеспечение расчетов. Многие отечественные и зарубежные спектроаналитические установки снабжаются ЭВМ. Автор полагает, что широкое использование программируемых микрокалькуляторов позволяет в некоторой степени обеспечить повседневную вычислительную работу, связанную со спектроаналитическими и статистическими расчетами, и освободить аналитиков от необходимости обращаться к помощи больших ЭВМ. В приложениях к книге приведены несколько программ, необходимых для основных таких расчетов. В то же время в целом структура книги не претерпела существенных изменений.

В первую часть книги внесен раздел «Гетерохромная фотометрия». Современная проблема определения малых содержаний отражена в новых разделах, связанных с оценкой предела обнаружения. Во вторую часть книги внесен новый раздел «Статистические методы сравнения аналитических данных», расширен раздел, связанный с учетом погрешностей при пробоотборе. Кратко описаны принципы создания и изготовления стандартных образцов состава геологических объектов анализа.

В связи с сохранением прежнего печатного объема книги во втором издании значительно сокращены некоторые разделы и выводы формул. По этой же причине исключена глава «Дисперсионный анализ», что, по мнению автора, не должно существенно сказаться на информативной полноте книги.

В новом издании исправлены ошибки и опечатки в некоторых формулах, а также внесены мелкие исправления.

Автор глубоко признателен профессору, доктору физико-математических наук А. Г. Жиглинскому, доктору химических наук Х. И. Зильберштейну, кандидату химических наук Ю. И. Беляеву, кандидату геолого-минералогических наук В. В. Хохлову, кандидату технических наук Н. А. Макулову, заведующей лабораторией Г. А. Кирзнер и всем, кто на протяжении прошедших после первого издания лет сделал ценные критические замечания, которые в основном учтены во втором издании.

Естественно, что новое издание не исчерпывает всех вопросов, связанных с расчетами в фотографическом спектральном анализе, и может быть усовершенствовано как по форме, так и по содержанию. Поэтому автор будет благодарен за дальнейшие замечания и пожелания.

## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Со времени выхода в свет монографий [6, 20, 28], в которых подробно описаны методы как спектроскопических, так и статистических расчетов, прошло много лет, а сами книги стали библиографической редкостью. Вместе с тем ощущается острая потребность в руководстве, заключающем в себе большинство методов расчета, используемых в аналитической практике. До сих пор изложение подобных расчетов было рассредоточено в монографиях либо чисто спектроскопических, либо чисто статистических. Настоящая книга является попыткой обобщения наиболее важных практических приемов численных и графических вычислений на всех этапах фотографического эмиссионного спектрального анализа.

Фотографические методы в настоящее время и в ближайшие годы останутся в строю наряду с фотоэлектрическими. Эти методы являются и в нашей стране и за рубежом основными при анализе геологических объектов, а также порошковых проб, особенно если требуется высокая чувствительность определения. Разумеется, появление квантометров и таких методов, как атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный, несколько ограничило сферу действия фотографического спектрального анализа, однако большое количество аналитических задач (в том числе определение состава уникальных образцов и большая доля спектроаналитических работ заводских и химических лабораторий) решается именно фотографическим методом. Ряд расчетов, формул, статистических исследований, приведенных в книге, будет одинаково полезен для использования как в фотографическом и фотоэлектрическом вариантах спектрального анализа, так и в других методах исследования состава вещества.

Описанию способов статистической обработки результатов предпослана глава об основных положениях математической статистики. Кратко изложены такие методы исследования аналитических процессов, как дисперсионный анализ и статистические методы планирования эксперимента. Расчеты при контроле качества продукции и качества самой аналитической службы, так же как и расчеты при пробоотборе и изготовлении синтетических эталонов\*, описаны достаточно подробно.

---

\* Согласно действующему ГОСТ 16263—70 образцы с известным содержанием, которые используются для градуировки количественных методов измерения, рекомендуется именовать «стандартными образцами», а не эталонами. В книге термин «эталон» по отношению к таким образцам везде применяется только как исторически сложившийся и свойственный собственно спектральному анализу. Этот термин в настоящее время сохраняется в отечественной литературе по прикладной спектроскопии и в названиях методов конечного расчета концентраций (например, «метод трех эталонов», «метод контрольного эталона», «метод двух нулевых эталонов» и т. д.).

Большинство статистических расчетов иллюстрируется численными примерами. Автор полагает, что для спектроаналитиков, которым в первую очередь адресована книга, спектроскопические расчеты не нуждаются в столь подробной иллюстрации.

Подобно работе [2], можно было бы изложить материал книги в рецептурном виде. Однако автор полагает, что применение голых расчетных схем при статистической обработке результатов спектрального анализа может принести больше затруднений, чем видимой пользы. Поэтому не менее важно не только изложить приемы такой обработки, но и постараться при этом привить рядовому аналитику «вкус» к статистике как к наиболее корректному аппарату при исследовании процессов, проходящих в условиях естественной (или созданной искусственно) случайности. Если материал книги направит читателя по пути творческого применения рекомендуемых формул и расчетов, автор будет считать основную цель книги достигнутой.

## ОСНОВНЫЕ СИМВОЛЫ И СОКРАЩЕНИЯ

### Часть первая

- $A, B, a, b$  — параметры уравнения Ломакина—Шайбе  
 $\gamma$  — коэффициент (фактор) контрастности  
 $C$  — концентрация  
 $C_d$  — концентрация добавки  
 $C_{\text{пр}}$  и  $C_x$  — концентрация анализируемого элемента в пробе  
 $C_{\text{ср}}$  — концентрация элемента сравнения  
 $C_{\text{эт}}$  — концентрация элемента в стандартном образце (эталоне)  
 $C^*$  — условная концентрация  
 $C_0$  — концентрация анализируемого элемента при условии  $\Delta S = 0$   
 $I$  — интенсивность спектральной линии  
 $I_{\text{пр}}$  и  $I_x$  — интенсивность линии анализируемого элемента в пробе  
 $I^0$  и  $I_{\text{ср}}$  — интенсивность линии элемента сравнения  
 $K$  — относительная концентрация; переводной множитель  
МДНЭ — метод двух нулевых эталонов  
МПГ — метод постоянного графика  
МТЭ — метод трех эталонов  
ПО — предел обнаружения  
 $P$  — преобразование почернений  
 $R$  — относительная интенсивность  
 $S$  — плотность почернения (почернение)  
 $S_{\text{пр}}$  и  $S_x$  — почернение линии анализируемого элемента  
 $S^0$  и  $S_{\text{ср}}$  — почернение линии элемента сравнения  
 $S_L$  — почернение, соответствующее переходу от области недодержек к прямолинейному участку характеристической кривой  
 $\Delta S^*$  — разность почернений линии с фоном ( $S_{\text{л+ф}}$ ) и фона ( $S_{\text{ф}}$ ) около линии  
 $s$  — приведенное почернение  
ХК — характеристическая кривая

### Часть вторая

- $a$  — аналитический сигнал  
 $A_a$  — коэффициент асимметрии

$\alpha$	— уровень значимости; вероятность ошибки первого рода (риск производителя, поставщика)
$b_i$ и $\beta_i$	— коэффициенты регрессии
$\beta$	— вероятность ошибки второго рода (риск заказчика, потребителя)
$d$ и $\Delta$	— разность двух случайных величин
$E$	— эксцесс
$E(x)$	— математическое ожидание случайной величины $x$
$f$	— число степеней свободы
$H_0$	— нулевая гипотеза при СПГ
$\bar{H}$	— альтернативная гипотеза при СПГ
МНК	— метод наименьших квадратов
$m$	— число проб различного содержания; число точек факторного пространства
$N$	— общее число измерений
$n$	— число параллельных измерений; объем выборки
$P$	— вероятность
$r$	— выборочный коэффициент корреляции
СПГ	— статистическая проверка гипотез
$\sigma^2$ и $\sigma$	— дисперсия и среднее квадратическое отклонение генеральной совокупности случайных величин
$R$	— размах выборки
$s_r$	— относительное стандартное отклонение
$s^2$ и $s$	— выборочная оценка дисперсии и среднего квадратического отклонения случайных величин
$t$	— значение случайной величины, следующей распределению Стьюдента
$u$	— значение случайной величины, следующей нормальному нормированному распределению
$v$	— коэффициент вариации
$x$	— результат измерения, значение случайной величины
$\bar{x}$	— среднее арифметическое
$\xi$	— математическое ожидание (среднее значение случайной величины $x$ генеральной совокупности)

# РАСЧЕТЫ ПРИ ФОТОМЕТРИИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ, ГРАДУИРОВКЕ И ОБРАБОТКЕ КОНЕЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

## ГЛАВА I

### ГРАФИЧЕСКИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ СПЕКТРОГРАММ

#### § I-1. Фотографическая фотометрия. Общие положения и определения

Излучение спектральной линии при фотографической регистрации спектров преобразуется в почернение светочувствительного слоя эмульсии. Основная закономерность такого преобразования формулируется следующим образом: два источника равной интенсивности с одной и той же длиной волны производят на одной фотопластинке равные почернения, если время экспозиции одно и то же. В зарубежной литературе термином «экспозиция» (англ. exposure) называется не время засвечивания фотоэмульсии, а произведение количества световой энергии  $H$ , падающей на единицу площади фотопластинки за единицу времени, и времени освещения  $t$ :

$$E = Ht. \quad (I-1)$$

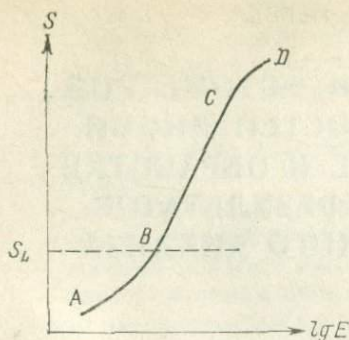
Формула (I-1) справедлива лишь для некоторых частных случаев. К. Шварцшильд предложил следующий вид зависимости экспозиции от  $H$  и  $t$ :

$$E = Ht^p, \quad (I-2)$$

где  $p$  — коэффициент Шварцшильда, отличный от единицы (он зависит в значительной степени от свойств источника освещения, в частности от скважности световых импульсов при прерывистом свете).

Применительно к количественному спектральному анализу при выводе всех выражений фотографической фотометрии предполагается, что интенсивность спектральной линии определяемой примеси зависит только от концентрации излучающих атомов при прочих равных условиях. Соответственно почернение фотоэмульсии, производимое интенсивностью этой линии, также однозначно определяется количеством излучающих атомов. Особые

Рис. 1-1. Характеристическая кривая фотоматериала.



случаи, например наложение на излучение линии постороннего излучения или сплошного фона, будут специально оговариваться.

Плотность почернения или просто *почернение* фотографической эмульсии  $S$  определяется логарифмом отношения интенсивности  $i_0$  света, прошедшего через почернение незасвеченной части фотоэмульсии (вуали), к интенсивности  $i$  света, прошедшего через почернение измеряемой спектральной линии:

$$S = \lg (i_0/i). \quad (I-3)$$

Величина  $i_0$  представляет собой, таким образом, полную интенсивность света, проходящего через фотографический материал. Если пропускаемость вуали принять равной единице, а интенсивность света, проходящего через почернение линии, измерять в долях этой пропускаемости, то

$$S = \lg (1/T), \quad (I-4)$$

где  $T$  — пропускаемость измеряемой плотности почернения.

Зависимость почернения от интенсивности на практике выражают обычно графически эмпирической характеристической кривой (ХК). В зарубежных работах такая кривая носит также название калибровочной кривой по Ф. Хартеру и В. Дриффельду.

Типичная ХК приведена на рис. 1-1. По оси абсцисс отложены значения логарифма экспозиции, а по оси ординат — значения почернения, измеренные на микрофотометре согласно формуле (I-3). Кривая имеет три участка:  $AB$ ,  $BC$  и  $CD$ , из которых два криволинейны ( $AB$  — область недодержек и  $CD$  — область передержек). Обычно спектроскописты стремятся работать в области прямолинейной зависимости почернения  $S$  от  $\lg E$ . Во многих случаях пользуются различными методами спрямления криволинейных частей ХК, применяя специальные виды преобразования почернений (см. § 1-4).

Степень изменения почернения при изменении интенсивности света, падающего на фотопластинку, определяется коэффициентом (фактором) контрастности  $\gamma$  (или просто «гамма»), который

равен тангенсу угла наклона прямолинейной части характеристической кривой:

$$\gamma = dS/d \lg E.$$

Для построения характеристической кривой применяются различные методы. Поскольку экспозиция зависит как от количества световой энергии  $H$ , так и от времени засветки  $t$ , калибровку фотоэмульсии можно производить изменяя либо  $H$ , либо  $t$ , либо обе величины сразу. Последний способ, однако, затруднителен из-за отсутствия информации о значении коэффициента Шварцшильда.

Обычная градуировка фотоэмульсии, которая называется нормальной, предполагает построение ХК по значениям плотности почернения, соответствующим участкам фотоматериала; эти значения получают при определенных известных значениях световой энергии, или «марок интенсивности». Изменение интенсивности энергии излучения можно производить следующими методами:

- 1) изменяя расстояние от источника излучения до щели спектрографа (метод обратных квадратов);
- 2) используя спектральные линии с известной интенсивностью (так называемые стандартные линии или нормали);
- 3) при помощи ступенчатых ослабителей или вращающихся ступенчатых секторов;
- 4) изменяя апертуру спектрального прибора;
- 5) варьируя время экспозиции.

В США и некоторых других странах для градуировки фотоэмульсии широко применяются модификации метода с построением предварительной кривой (см. § I-6).

Из приведенного перечня рассмотрим наиболее распространенный метод построения ХК с помощью ступенчатого ослабителя. Он представляет собой кварцевую или стеклянную пластинку, на которую напыляются тонкие слои платины разной толщины. Процент пропускания каждого слоя измеряется на микрофотометре и заносится в паспорт ослабителя. Таким образом, если поместить ослабитель перед щелью спектрографа, фотографическое изображение каждой спектральной линии разбивается на участки — ступеньки разной интенсивности, для которых известны паспортные данные пропускания. Поскольку время экспозиции для всех ступенек постоянно, их почернения могут служить марками интенсивности для данной длины волны спектральной линии. Чтобы не нарушить закономерность (I-2), марки почернений желательно воспроизводить с тем же временем экспозиции, что и спектры анализируемых проб и эталонов. Однако это требование редко выполняется на практике, так как погрешности, связанные с таким нарушением, проявляются лишь при измерении абсолютных значений интенсивности или экспозиции.

Откладывая на графике почернения ступенек ослабителя против соответствующих значений логарифмов пропускания, мы

получаем ХК. Отечественные ослабители имеют 3 и 9 ступенек ослабления. С помощью девятиступенчатого ослабителя можно достаточно точно построить как прямолинейный участок, так и область недодержек ХК.

В работе [15] для учета свойств фотопластики используются методы регрессионного анализа (см. с. 110).

Прямолинейная часть ХК. Уравнение прямолинейной части ХК (или области нормальных почернений) имеет вид

$$S = \gamma \lg E - j, \quad (I-5)$$

где  $j$  — постоянная.

Таким образом, на линейном участке ХК изменение почернения при изменении интенсивности зависит прежде всего от коэффициента контрастности  $\gamma$ .

Рассмотрим два почернения  $S$  и  $S_g$ , полученные от экспозиций  $E$  и  $E_g$  в качестве откликов фотоэмульсии на излучение двух спектральных линий, отношение интенсивностей которых равно  $g$ . Если значения  $\gamma$  для обеих линий равны, то уравнения прямолинейных участков для них будут следующими:

$$\left. \begin{aligned} S &= \gamma \lg E - j; \\ S_g &= \gamma (\lg E + \lg g) - j. \end{aligned} \right\} \quad (I-6)$$

Фактически выражения (I-6) представляют собой уравнения двух параллельных прямых, смещенных по оси абсцисс на расстояние  $\Delta = \gamma \lg g$ . Если изменение интенсивности спектральной линии в  $g$  раз происходит исключительно за счет изменения концентрации, то при заданном значении  $\lg E$  расстояние  $\Delta$  между параллельными участками ХК будет мерой отношения интенсивностей, характеризующей это различие в концентрациях. Это расстояние останется неизменным, если мы усилим или ослабим одинаковым образом обе спектральные линии (например, поместим перед щелью спектрографа ослабитель). Такая операция приведет лишь к параллельному смещению обеих ХК.

Поскольку ХК для линий с близкими значениями длины волн должны быть параллельны на всем своем протяжении, для более точного построения некоторой общей ХК пользуются методом переноса точек с одной ХК на другую (рис. I-2). На рисунке видно, что такой процедуре параллельного переноса подвергаются лишь точки, соответствующие маркам почернения. Только в этом случае исключаются погрешности, связанные с проведением ХК. Значение логарифма экспозиции пропорционально логарифму интенсивности спектральной линии  $I$  с точностью до постоянного слагаемого. Поскольку обычно в количественном анализе используются не абсолютные значения интенсивностей, а их отношение  $R = I_1/I_2$ , масштаб ХК по оси абсцисс может быть произвольно смещен в любую сторону. Это означает, что по этой оси с одинаковым успехом можно откладывать как  $\lg E$ , так и  $\lg T$  и  $\lg I$ . Построение ХК в координатах  $S$ ,  $\lg I$  является общепринятым,

так как обычно истинное значение  $\lg E$  неизвестно. Для такого графика выражение (I-5) принимает вид

$$S = \gamma \lg I - j', \quad (I-7)$$

где  $j'$  — постоянная.

Если нормальным почернениям линии определяемой примеси  $S_{пр}$  и линии сравнения  $S_{ср}$  соответствуют интенсивности  $I_{пр}$  и  $I_{ср}$ , то для разности этих почернений  $\Delta S$  получим выражение

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{пр} - S_{ср} = \\ &= \gamma \lg (I_{пр}/I_{ср}). \quad (I-8) \end{aligned}$$

Криволинейные части ХК. Указанным выше приемом можно построить область недодержек. Если для построения прямолинейной части ХК практически достаточно 3—4 точек, то для области недодержек такого количества марок почернений недостаточно. Используя принцип параллельного переноса точек,

можно увеличить общее их число до 5—6, что гарантирует достаточно надежное построение кривой с помощью лекала. Необходимость столь точного построения области недодержек объясняется тем, что именно в этой области ХК приходится работать при определении следовых содержаний примеси, при учете наложения фона в спектре, а также при использовании ХК для анализа линий с малой интенсивностью.

При работе в области недодержек необходимо знать точное значение почернения  $S_L$  (см. рис. I-1), соответствующее переходу от области недодержек к прямолинейному участку ХК. Довольно точно  $S_L$  можно определить после построения полной ХК. Это почернение соответствует отклонению криволинейной части от области нормальных почернений на значение, не превышающее реальной погрешности построения кривой. Обычно для построения ХК выбирается следующий масштаб: в 0,1 м по оси ординат—

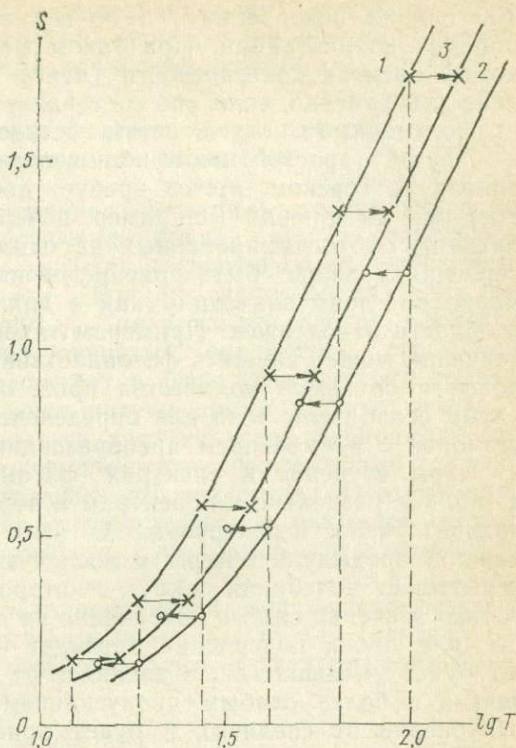


Рис. I-2. Построение характеристической кривой методом параллельного переноса.

1 — линия Fe 602,18 нм; 2 — линия Fe 606,55 нм; 3 — кривая, полученная по линиям 1 и 2.

Штриховыми линиями отмечены паспортные данные логарифмов пропускаемостей ступенек ослабителя.

100 единиц почернения\*, а по оси абсцисс — один десятичный порядок концентраций. При таком масштабе даже при малых коэффициентах контрастности (менее 1) отклонение от прямолинейности заметно, если оно составляет 1—1,5 мм по оси ординат, что соизмеримо с погрешностью построения ХК.

Другой простой, но приближенный метод определения  $S_L$  описан Т. Тёрёком. Метод требует достаточно большого количества пар почернений (например, почернений двух ступенек ослабителя), сфотографированных на одной фотопластинке. Эти почернения должны быть распределены приблизительно равномерно по своим значениям как в прямолинейной области, так и в области недодержек. Примером такого большого числа пар почернений может служить фотопластинка со спектрограммами эталонов и большого количества проб, отснятых через трехступенчатый ослабитель, если для определения используется метод трех эталонов с применением преобразования почернений (см. с. 21).

Пары ступенек в спектрах фотометрируют и располагают в таблице отдельно по спектрам в порядке уменьшения  $S$ . Затем находят разности почернений  $\Delta S$  этих пар. По мере перехода от каждой предыдущей пары к последующей разность  $\Delta S$  сначала испытывает колебания вокруг некоторого среднего значения. Как только значение одного почернения из пары, образующей разность  $\Delta S$ , или обоих почернений перейдет в криволинейную область,  $\Delta S$  будет уменьшаться, отклоняясь от среднего. Почернение ступеньки с более слабым пропусканием, соответствующее такому отклонению от среднего, и будет приближенно равно значению  $S_L$ . При достаточно большом числе пар почернений, находящихся вблизи области недодержек и на прямолинейном участке ХК, значение  $S_L$  можно определить достаточно точно. Наиболее строго  $S_L$  определяется методом построения предварительной кривой (см. § I-6).

Зная значение почернения на границе между прямолинейной областью и областью недодержек для фотоматериала, на котором производится фотографирование спектрограмм, можно оценить, насколько полученные почернения пригодны для работы в линейной области или их требуется дополнительно обработать. Такой обработкой являются, например, различные методы преобразования почернений, описанные в § I-4.

Область передержек редко используется в практике количественного анализа. Это объясняется тем, что в области насыщения почернения линий слабо меняются при увеличении экспозиции. Не спрямляет эту область и применение различных преобразований почернений. С помощью ослабителей или путем изменения апертуры спектрального прибора, конечно, можно уменьшить общую интенсивность спектра, переведя почернения из области передержек в нормальные. Однако в тех случаях, когда у линий

---

\* О единицах почернений см. с. 16.

с большой интенсивностью концентрационная чувствительность мала, определение концентраций, лежащих на верхнем пределе чувствительности, не представляется возможным.

## § 1-2. Определение фактора контрастности. Метод переводного множителя

Для проведения количественного спектрального анализа в линейной области характеристической кривой при использовании в качестве аналитического сигнала интенсивностей необходимо знать фактор контрастности  $\gamma$ . Наиболее простым является графический способ определения  $\gamma$ . Для этого по спектру, сфотографированному через девятиступенчатый ослабитель, строят линейную часть ХК, а затем находят тангенс угла наклона прямой. Для более точного вычисления катеты прямоугольных треугольников, по которым определяется тангенс угла, выбираются как можно большими. Однако трудоемкость графического способа определения  $\gamma$  представляет некоторые неудобства. Поэтому чаще используются аналитические методы расчета  $\gamma$ , например по маркам интенсивностей, полученным с помощью трехступенчатого ослабителя.

Если почернение ступеньки ослабителя с пропускаемостью  $m$  равно  $S_m$ , а с пропускаемостью  $n$  равно  $S_n$ , то для спектральной линии с интенсивностью  $I$  можно написать следующие выражения для прямолинейной части ХК:

$$\left. \begin{aligned} S_m &= \gamma \lg (Im) - j; \\ S_n &= \gamma \lg (In) - j. \end{aligned} \right\} \quad (I-9)$$

Разность почернений

$$\Delta S = S_m - S_n = \gamma (\lg m - \lg n), \quad (I-10)$$

откуда фактор контрастности

$$\gamma = \frac{S_m - S_n}{\lg m - \lg n} = \frac{\Delta S}{\lg m - \lg n}. \quad (I-11)$$

Для двух любых известных значений интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  выражение (I-11) может быть записано в общем виде

$$\gamma = \frac{S_1 - S_2}{\lg I_1 - \lg I_2}, \quad (I-12)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — почернения, соответствующие этим интенсивностям.

Расчет фактора контрастности можно произвести очень надежно, используя для этого несколько пар значений  $\Delta S$  и вычисляя среднее арифметическое значение  $\bar{\gamma}$ . Можно также пользоваться для вычисления по формуле (I-10) ступеньками с разным пропусканием или линиями различной интенсивности. Однако

всегда следует помнить об основных правилах расчета фактора контрастности:

1) все измеряемые почернения должны лежать в линейной области характеристической кривой фотопластины;

2) длина волн спектральных линий, по которым вычисляется фактор контрастности, должна быть близкой к длине волн аналитических линий.

В ультрафиолетовой области спектра коэффициент  $\gamma$  слабо меняется в интервале 250—320 нм. Для других областей спектра, особенно для видимой и ближней инфракрасной, второе требование должно выполняться со всей строгостью.

Область нормальных почернений фотоматериалов, которые обычно используются для регистрации спектральных линий в ультрафиолетовой части спектра, гарантируется значениями почернения, лежащими в интервале 50—180 единиц почернения\*. Более точное определение этого интервала (или «широты эмульсии») возможно только при построении полной ХК. Для областей длины волн за пределами интервала 250—320 нм следует обязательно определять широту эмульсии по ХК.

Для повышения точности при расчете фактора контрастности пользуются увеличением информации о марках интенсивности. Такое увеличение можно получить, используя вместе с одной парой ступенек ослабителя (с пропускаемостями  $m$  и  $n$ ) также вторую пару ступенек (с пропускаемостями  $r$  и  $k$ ). Вторую пару почернений можно выбрать, например, на гомологической линии элемента сравнения, которая по коэффициенту  $\gamma$  не отличается от линии определяемой примеси.

Обозначим разности почернений для обеих пар ступенек ослабления через  $\Delta S_1 = S_m - S_n$  и  $\Delta S_2 = S_r - S_k$ . Тогда согласно формуле (I-10)

$$\delta = \Delta S_1 - \Delta S_2 = \gamma (\lg m - \lg n - \lg r + \lg k).$$

Отсюда фактор контрастности

$$\gamma = \frac{\delta}{\lg(m/n) - \lg(r/k)} = \frac{\Delta S_1 - \Delta S_2}{\lg[mk/(nr)]}. \quad (\text{I-13})$$

Для определения  $\gamma$  можно брать нормальные почернения любых ступенек трехступенчатого ослабителя на обеих линиях. Конечно, нельзя брать одинаковые пары ступенек на линиях (т. е.  $m=r$  и  $n=k$ ), так как при этом выражение (I-13) теряет смысл.

Знаменатель в выражении (I-13) является постоянным для данного ступенчатого ослабителя. Разумеется, постоянство пропускаемостей возможно лишь в том случае, если осуществляется равномерное освещение всех ступенек и исключаются такие побочные эффекты, как избирательное отражение или пропускание

\* Единицей почернения называют значение, определенное по формуле (I-3) или (I-4) и умноженное на 100. Для численных расчетов применяются значения почернений по логарифмической шкале, т. е. без умножения на 100.

поглощающего слоя ослабителя. К сожалению, ослабители с платиновыми слоями обладают такой избирательностью. Поэтому для градуировки фотоматериала за рубежом чаще применяют вращающиеся ступенчатые секторы, которые не имеют такого недостатка.

Фактор контрастности меняется от пластинки к пластинке. Это объясняется как изменением свойств самой фотоземлюсьи, так и невозможностью точного воспроизведения условий проявления. Поэтому в фотографических методах количественного спектрального анализа по постоянному графику, построенному

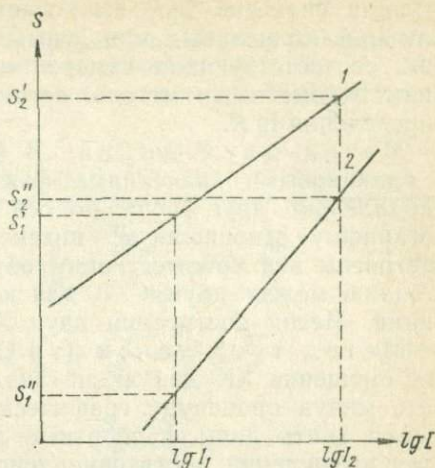


Рис. I-3. Характеристические кривые к выводу метода переводного множителя.

в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$ , необходимо учитывать это изменение  $\gamma$ . Метод такого учета в простейшем варианте носит название *метода переводного множителя* [37]. На рис. I-3 изображены два прямых участка ХК с различными факторами контрастности. Для прямой 1 почернения  $S'_1$  и  $S'_2$  получаются при воздействии на эмульсию интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  соответственно. Эти же интенсивности производят на прямой 2 почернения  $S''_1$  и  $S''_2$ . Найдем выражения для факторов контрастности обеих прямых:

$$\gamma_1 = \frac{S'_2 - S'_1}{\lg(I_2/I_1)} = \frac{\Delta S_1}{\lg(I_2/I_1)}; \quad \gamma_2 = \frac{S''_2 - S''_1}{\lg(I_2/I_1)} = \frac{\Delta S_2}{\lg(I_2/I_1)}.$$

Переводным множителем  $K$  называется отношение

$$K = \gamma_1/\gamma_2 = \Delta S_1/\Delta S_2. \quad (I-14)$$

Если характеристическая кривая 1 является основной, т. е. принадлежит пластинке, на которой сфотографированы эталоны, то переход от разности почернения  $\Delta S_2$  любой другой пластинки к разности почернения  $\Delta S_1$  осуществляется по простой формуле

$$\Delta S_1 = K \Delta S_2. \quad (I-15)$$

При этом переводной множитель определяется из выражений (I-12) — (I-14).

### § I-3. Вычисление относительных интенсивностей

Отношение интенсивностей  $R = I_1/I_2$  двух спектральных линий или его логарифм  $\lg R$  являются основными аналитическими сигналами в спектральном анализе. При фотографической реги-

страции спектров  $\lg R$  вычисляется как разность значений  $\lg E$  или  $\lg I$ , полученных при считывании с оси абсцисс ХК значений, соответствующих измеренным на микрофотометре почернениям. Кроме этого метода рассмотрим еще две возможности определения  $\lg R$ .

Метод двух линий. В § I-1 отмечалось, что две ХК с одинаковыми значениями фактора контрастности смещаются параллельно друг другу по оси абсцисс на расстояние, равное логарифму отношения  $R$  интенсивностей линий, для которых построены эти кривые. Таким образом, значение  $\lg R$  равно расстоянию между двумя ХК для исследуемой аналитической пары линий. Метод построения двух ХК очень прост, но трудоемок.

Метод трех точек (трех почернений). Относительное смещение ХК для линий аналитической пары можно определить минуя процедуру графического построения. Для этого требуется знать лишь паспортные данные градуировки ослабителя (для вычислений достаточно использовать трехступенчатый ослабитель). В спектрах измеряют три почернения ступенек ослабителя (два на одной из линий и одно—на другой). Возможны 24 случая сочетаний таких ступенек; для вычисления  $\lg R$  достаточно взять три такие разности.

Пусть используемый в работе ослабитель имеет ступеньки с пропускаемостями  $m$ ,  $n$  и  $p$  ( $m > n > p$ ). Обозначим почернения ступенек на линии определяемого элемента символом  $S$  с индексом, соответствующим пропусканию измеряемой ступеньки, а почернения на линии элемента сравнения—через  $S^0$  с соответствующими индексами. В табл. I-1 приведены расчетные формулы для определения логарифма относительной интенсивности для случая, когда используются одна ступенька на линии примеси и две на линии сравнения. К этим 12 формулам следует добавить еще 12, если для определения  $\lg R$  фотометрируются две ступеньки на линии примеси и одна на линии сравнения. Все формулы легко выводятся из геометрических построений для двух прямолинейных параллельных участков ХК аналитической пары линий. Для удобства практического выбора той или иной расчетной формулы следует пользоваться следующими правилами.

1. Если индексы всех трех ступенек почернений различаются ( $S_i, S_j^0, S_k^0$ ), причем  $i < j$  и  $j < k$ , тогда

$$\lg R = \lg \frac{j}{i} + \frac{S_i - S_j^0}{S_k^0 - S_j^0} \lg \frac{k}{j}. \quad (I-16)$$

2. Если фотометрируются одинаковые по пропускаемости ступеньки на линиях примеси и сравнения ( $S_i, S_i^0$  и  $S_j^0$ ), причем  $i < j$ , тогда

$$\lg R = \frac{S_i - S_i^0}{S_j^0 - S_i^0} \lg \frac{j}{i}. \quad (I-17)$$

Таблица I-1

Расчетные формулы для определения логарифма относительной интенсивности  $\lg R$  по методу трех точек (трех почернений)

Почернения ступеньки на линии		$\lg R$
примеси	сравнения	
$S_p$	$S_m^0, S_n^0$	$\lg \frac{n}{p} + \frac{S_p - S_n^0}{S_m^0 - S_n^0} \lg \frac{m}{n}$ (I-16-1)
		или $\lg \frac{m}{p} + \frac{S_p - S_m^0}{S_m^0 - S_n^0} \lg \frac{m}{n}$ (I-16-2)
$S_p$	$S_p^0, S_n^0$	$\frac{S_p - S_p^0}{S_n^0 - S_p^0} \lg \frac{n}{p}$ (I-17-1)
$S_p$	$S_m^0, S_p^0$	$\frac{S_p - S_p^0}{S_m^0 - S_p^0} \lg \frac{m}{p}$ (I-17-2)
$S_n$	$S_m^0, S_p^0$	$\lg \frac{m}{n} + \frac{S_n - S_m^0}{S_m^0 - S_p^0} \lg \frac{m}{p}$ (I-16-3)
		или $\lg \frac{n}{p} + \frac{S_n - S_p^0}{S_m^0 - S_p^0} \lg \frac{m}{p}$ (I-16-4)
$S_n$	$S_n^0, S_p^0$	$\frac{S_n - S_n^0}{S_n^0 - S_p^0} \lg \frac{n}{p}$ (I-17-3)
$S_n$	$S_m^0, S_n^0$	$\frac{S_n - S_n^0}{S_m^0 - S_n^0} \lg \frac{m}{n}$ (I-17-4)
$S_m$	$S_n^0, S_p^0$	$-\lg \frac{m}{n} + \frac{S_m - S_n^0}{S_n^0 - S_p^0} \lg \frac{n}{p}$ (I-18-1)
		или $-\lg \frac{m}{p} + \frac{S_m - S_p^0}{S_n^0 - S_p^0} \lg \frac{n}{p}$ (I-18-2)
$S_m$	$S_m^0, S_p^0$	$\frac{S_m - S_m^0}{S_m^0 - S_p^0} \lg \frac{m}{p}$ (I-17-5)
$S_m$	$S_m^0, S_n^0$	$\frac{S_m - S_m^0}{S_m^0 - S_n^0} \lg \frac{m}{n}$ (I-17-6)

3. Если используются ступеньки с разными индексами, но пропускание  $i$ -й ступеньки больше, чем  $j$ -й и  $k$ -й ( $j < k$ ), то

$$\lg R = -\lg \frac{i}{j} + \frac{S_i - S_j^0}{S_k^0 - S_j^0} \lg \frac{k}{j}. \quad (I-18)$$

Если большей интенсивностью обладает линия сравнения, в формулах табл. I-1 следует знаки перед членами в их правых частях заменить на обратные. Метод трех точек удобен для определения  $\lg R$  без непосредственного определения  $\gamma$ .

Обилие формул этого метода не должно смущать спектроскопистов, так как для определения  $\lg R$  в каждой конкретной методике анализа следует выбрать только три самых оптимальных по значениям почернения ступеньки ослабителя на аналитической паре линий.

Пример I-1. Приведем вычисление относительной интенсивности двух линий железа, которые применяются в качестве марок интенсивности [28]:

для линии 1 Fe 287,23 нм ( $\lg I_1 = 1,00$ );

для линии 2 Fe 282,88 нм ( $\lg I_2 = 0,76$ ).

Расчетное значение  $\lg R_0 = \lg I_1 - \lg I_2 = 0,24$ .

Через трехступенчатый ослабитель с паспортными данными  $\lg m = 2,00$ ,  $\lg n = 1,71$  и  $\lg p = 1,06$  на спектрографе ДФС-8 фотографировался спектр железа с разным временем экспозиции. Получены следующие результаты фотометрирования (линия 282,88 нм берется в качестве линии сравнения):

для линии 1  $S_n = 1,74$ ;

для линии 2  $S_n^0 = 1,45$ ;  $S_p^0 = 0,67$ .

По формуле (I-17-3) находим логарифм относительной интенсивности этих линий:

$$\lg R = (1,71 - 1,06) \frac{1,74 - 1,45}{1,45 - 0,67} = 0,24.$$

Для другой экспозиции имеем

для линии 1  $S_n = 1,56$ ;

для линии 2  $S_m^0 = 1,69$ ;  $S_p^0 = 0,50$ .

По формуле (I-16-3) вычисляем

$$\lg R = (2,00 - 1,71) + \frac{1,56 - 1,69}{1,69 - 0,50} (2,00 - 1,06) = 0,23.$$

В пределах погрешности измерений результаты совпадают со значением логарифма относительной интенсивности  $\lg R_0$ .

**Метод фотометрического интерполирования.** Это еще один метод определения относительной интенсивности. Он основан на сравнении одной из ступенек ослабителя на линии определяемого элемента с двумя другими ступеньками, для которых известны значения пропускаемости. Такое сравнение

можно проводить визуально, наблюдая в окуляре стилоскопа спектр во время его возбуждения либо оценивая на глаз плотности почернений ступенек, если спектр регистрируется на фотопластинке. Более точными являются объективные способы сравнения почернений с помощью микрофотометра. В последнем случае метод близок по точности к количественным методам и позволяет проводить определение концентраций по аналитическому графику.

Метод фотометрического интерполирования, однако, применяется в основном при стилоскопических полуколичественных определениях, связанных с разбраковкой сплавов. Подробное описание этого метода приведено в работе [28].

#### § 1-4. Методы преобразования почернений

Большинство спектроскопических расчетов обычно основывается на линейной зависимости почернений и логарифмов интенсивностей аналитической пары линий. Отклонение от такой линейности при работе в области малых почернений вносит систематические погрешности при анализе. Неудобство расчетов, связанное с наличием криволинейного участка на ХК, привело к поискам путей спрямления этой кривой с помощью некоторых графических или аналитических процедур, получивших название *преобразования почернений*. В § 1-1 плотность почернений  $S$  выражалась через отношение интенсивностей света, проходящего через вуаль фотозмульсии, и света, проходящего через само почернение. В выражении (1-4) лишь знаменатель под знаком логарифма зависит от степени почернения эмульсии.

В. Зейделем в качестве меры почернения была предложена функция  $P_w^*$ , имеющая вид

$$P_w = \lg(1/T - 1) = \lg[(1 - T)/T]. \quad (1-19)$$

Функция  $P_w$ , в отличие от  $S$ , определяется логарифмом отношения интенсивности света, который не прошел через почернение, к интенсивности света, прошедшего через этот участок. Поскольку в формуле (1-19) и числитель и знаменатель дроби под знаком логарифма зависят от пропускаемости  $T$  исследуемой плотности почернения, функция  $P_w$  имеет более тесную связь со свойствами фотопластинки, чем  $S$ . В микрофотометрах МФ-2, МФ-4, ГИ (производства ГДР) наряду со шкалой почернений имеются шкалы, градуированные в единицах преобразования  $P_w$ .

Преобразование  $P_w$  спрямляет ХК в области длин волн 250—320 нм и является наиболее простой из функций преобразования почернений. Однако это спрямление далеко не полно в области

\* В дальнейшем все функции преобразования почернений обозначаются символом  $P$  с индексами, соответствующими разным формам преобразования. Другие обозначения ( $W$ ,  $D$ ,  $l$  и пр.) сознательно не будут применяться во избежание путаницы.

недодержек. В области же очень малых  $S$  у функции  $P_W$  наблюдается кривизна, обратная кривизне ХК. Кроме того, преобразование  $P_W$  перестает действовать за пределами узкого спектрального интервала длины волн.

Другой функцией преобразования почернения является известная поправка  $P_D$  при учете фона:

$$P_D = S - \lg(10^S - 1). \quad (I-20)$$

Отсюда преобразование  $P_W$  связано с  $S$  и  $P_D$  выражением

$$P_W = S - P_D = \lg(10^S - 1). \quad (I-21)$$

Дальнейший вклад в развитие методов преобразования внес Г. Кайзер [44]. Одним из первых было предложено преобразование

$$P_{1/2} = (S + P_W)/2 = S - 0,5P_D, \quad (I-22)$$

которое спрямляет ХК в интервале 250—320 нм и пригодно для большого числа фотоматериалов. Однако за пределами этой области длины волн преобразование  $P_{1/2}$  перестает действовать.

В дальнейшем Г. Кайзером было предложено более общее выражение, получившее название преобразования Кайзера  $P_x$ :

$$P_x = xS + (1 - x)P_W \quad (I-23)$$

или

$$P_x = S - xP_D. \quad (I-24)$$

Преобразование  $P_x$  содержит постоянную  $x$ , представляющую собой некоторый статистический вес, с которым  $S$  и  $P_W$  входят в это преобразование. Постоянная  $x$  зависит от длины волны, поэтому ее следует определять для каждой конкретной области спектра, лежащей за пределами интервала 250—320 нм.

Из выражения (I-24) следует, что спрямляющее действие на ХК оказывает член  $-xP_D$ . Поскольку преобразования  $P_D$  и  $P_W$  могут быть табулированы, для применения преобразования  $P_x$  необходимо определить лишь постоянную  $x$ .

Рассмотрим способ определения  $x$  для случая, когда отсутствует информация о ХК. Через ступенчатый ослабитель фотографируют дважды спектр исследуемой пробы. Оба спектра должны иметь разные интенсивности при одном и том же времени экспозиции. Это можно сделать, варьируя расстояние между источником света и щелью спектрографа или изменяя апертуру прибора. Подбор времени экспозиции следует провести так, чтобы две ступеньки более слабого спектра имели почернения, лежащие с гарантией в области недодержек, а те же ступеньки для яркого спектра имели бы почернения в нормальной области. При этом чем более широкий интервал области недодержек будет охвачен

почернениями слабого спектра, тем точнее определяется постоянная  $\kappa$ .

Если обозначить разность почернений ступенек слабого спектра через  $\Delta S_1$ , а сильного через  $\Delta S_2$  и соответствующие разности преобразований для этих почернений через  $\Delta P'_W$  и  $\Delta P''_W$  (или  $\Delta P'_D$  и  $\Delta P''_D$ ), то можно записать системы уравнений с неизвестной  $\kappa$ :

$$\begin{aligned} \Delta P'_\kappa &= \kappa \Delta S_1 + (1 - \kappa) \Delta P'_W; & \Delta P'_\kappa &= \Delta S_1 - \kappa \Delta P'_D; \\ \Delta P''_\kappa &= \kappa \Delta S_2 + (1 - \kappa) \Delta P''_W & \text{или} & \Delta P''_\kappa = \Delta S_2 - \kappa \Delta P''_D, \end{aligned}$$

откуда, так как  $\Delta P'_\kappa = \Delta P''_\kappa$ , имеем окончательно

$$\kappa = \frac{\Delta P'_W - \Delta P''_W}{(\Delta S_1 - \Delta S_2)(\Delta P'_W - \Delta P''_W)} \quad \text{или} \quad \kappa = \frac{\Delta S_1 - \Delta S_2}{\Delta P'_D - \Delta P''_D}. \quad (I-25)$$

Зная  $\kappa$ , можно всегда найти соответствующее данному значению почернения  $S$  значение  $P_W$  или  $P_D$  из таблиц и вычислить  $P_\kappa$  по формуле (I-23) или (I-24). Преобразование Кайзера тоже достаточно громоздко и трудоемко в повседневной работе.

Т. Тёрёк [33] показал, что можно получить преобразование, которое, в отличие от  $P_\kappa$ , не зависит от значений почернения, контрастности фотоматериала и, что особенно важно, от длины волны. Кроме того, это преобразование зависит только от одной постоянной  $k$ . Т. Тёрёк назвал этот вид преобразования  $l$ -преобразованием. В дальнейшем мы обозначаем его символом  $P_l$ :

$$P_l = s - d(k - s), \quad (I-26)$$

где  $s = S/\gamma$ ;  $d = P_D/\gamma = s - \lg(10^s - 1)$ ;  $k = S_L/\gamma$ .

Величина  $s$  называется *приведенным почернением*. Таким образом, при использовании  $P_l$  вместо измеренных на микрофотометре почернений  $S$  применяются их приведенные значения. Преобразование  $P_l$  имеет то важное преимущество, что ему подлежат только почернения в области недодержек, т. е. при  $s < k$ . Это следует из того свойства  $P_l$ , что при  $s \geq k$  приведенные почернения равны  $P_l$ . Таким образом, преобразование  $P_l$  для малых значений  $s$  является просто продолжением прямолинейного участка ХК, построенной для приведенных почернений.

Для практического применения  $P_l$  необходимо определить фактор  $\gamma$  (см. § I-2) и найти постоянную  $k$ . Для всех практически встречающихся значений  $k$  в работе [33] табулирована функция  $P_l$ , соответствующая значениям приведенного почернения  $s$ .

Определение постоянной  $k$  можно выполнить несколькими способами.

1. Построив полную ХК, находят значение  $S_L$ , соответствующее началу области недодержек. Тогда

$$k = S_L/\gamma. \quad (I-27)$$

2. По аналогии со способами определения  $\kappa$  преобразования  $P_{\kappa}$  [см. формулы (1-25)] с той лишь разницей, что для вычислений следует использовать приведенные значения  $\Delta s$  и  $\Delta d$ :

$$k = \frac{\Delta s_1 - \Delta s_2 + \Delta (sd)' - \Delta (sd)''}{\Delta d_1 - \Delta d_2}. \quad (1-28)$$

3. Постоянная  $k$  зависит от типа эмульсии и от срока ее хранения. Так, для сверхконтрастных свежих пластинок  $k=0,20$ , для более старых сверхконтрастных  $k=0,30$ . Очень старые фотоматериалы и малоконтрастные эмульсии низкого качества имеют  $k=0,40 \div 0,50$ . Точные значения  $k$  можно получить методом итерации — последовательного изменения значения  $k$  до тех пор, пока для двух марок интенсивностей (например, двух ступенек ослабителя) разность  $\Delta P_l$  не станет равной логарифму относительной интенсивности ступенек  $\lg R_m$  этого ослабителя, т. е. паспортному значению, постоянному для данного ослабителя. Действительно, легко можно показать, что для двух приведенных почернений, лежащих в любой области ХК, справедливо равенство

$$\Delta P_l = \lg (I_1/I_2) = \lg R_m, \quad (1-29)$$

где  $R_m$  — отношение пропусканий фотометрируемых ступенек.

Для ускорения процесса итерации можно воспользоваться эмпирическим правилом Тёрёка: для не слишком малых значений почернений увеличение  $\Delta P_l$  на 0,01 приблизительно соответствует изменению постоянной  $k$  на  $\mp (0,02 \div 0,03)$ . Как правило, достаточно двух-трех итераций, чтобы найти по приближенному значению  $k$  его точное значение, удовлетворяющее равенству (1-29). Итерацию проводят до тех пор, пока разность между  $\Delta P_l$  и  $\lg R_m$  не будет составлять несколько десятых долей единицы. После достижения такого соответствия для дальнейшей работы принимают полученное значение  $k$ . Определенная однажды для данного сорта эмульсии и стандартных условий проявления постоянная  $k$  не требует повторного определения для каждой новой пластинки того же номера эмульсии и для спектральных линий с разной длиной волны.

Численный пример определения постоянной  $k$  представлен в виде табл. 1-2. Для надежного расчета  $k$  достаточно 15—20 пар почернений, которые равномерно распределены на прямолинейной части ХК и в области недодержек. Для получения пары ступенек с известной относительной интенсивностью используют трехступенчатый ослабитель. Значение экспозиции меняют путем вариации площади промежуточной диафрагмы на второй линзе осветительной системы с промежуточным изображением либо путем изменения расстояния от источника до щели спектрографа. В приведенном примере высота отверстия промежуточной диафрагмы менялась от 5 до 0,5 мм. Пары почернений располагаются в таблице в порядке убывания. Значение постоянной ослабителя

$$\lg R_m = 2,00 - 1,62 = 0,38.$$

Почернения, находящиеся в верхних строках табл. 1-2, используются для определения фактора  $\gamma$ . Этим почернениям соответствуют значения  $\Delta S$ , кото-

Таблица I-2

Определение постоянной  $k$ 

Высота отверстия промежуточной диафрагмы, мм	$S_{II}$	$S_{III}$	$\Delta S$	$s_{II}$	$s_{III}$	$k = 0,31$			$k = 0,27$			$k = 0,26$				
						$P_{I II}$	$P_{I III}$	$\Delta P_I$	$P_{I II}$	$P_{I III}$	$\Delta P_I$	$P_{I II}$	$P_{I III}$	$\Delta P_I$		
5	178	124	54													
5	160	104	56													
5	160	107	53													
3,2	142	89	53													
3,2	139	82	57													
3,2	130	77	53													
2,0	115	54	61													
2,0	113	60	53													
2,0	108	52	56													
1,2	92	37	55	63	26	63	24	39	63	26	37	63	26	37		
1,2	87	31	56	60	21	60	17	43	60	18	42	60	19	41		
1,2	87	32	55	60	22	60	18	42	60	20	40	60	20	40		
0,8	65	19	46	45	13	45	2	43	45	5	40	45	5	40		
0,8	62	17	45	43	12	43	0,3	43	43	3	40	43	3	40		
0,8	54	14	40	37	10	37	-4	41	37	-2	39	37	-1	38		
0,5	40	12	28	28	8	27	-10	37	28	-7	35	28	-6	34		
0,5	39	9	30	27	6	26	-16	42	27	-13	40	27	-12	39		
0,5	28	6	22	19	4	14	-25	39	15	-20	35	16	-19	35		
							$\overline{\Delta P_I}$	0,41		0,39				0,38		

рые испытывают статистические отклонения от среднего  $\overline{\Delta S} = 0,552$  (55,2 единицы). Уменьшение  $\Delta S$  означает, что либо меньшее почернение из пары, либо оба почернения находятся в области недодержек (строки таблицы ниже штриховой линии).

Фактор контрастности определяется по формуле

$$\bar{\gamma} = \overline{\Delta S} / \lg R_m = 0,552 / 0,38 = 1,45.$$

Приняв ориентировочно  $S_L = 0,45$ , получим приближенное значение постоянной  $k = S_L / \bar{\gamma} = 0,31$ . Разделив все почернения пар, лежащих ниже штриховой линии, на  $\bar{\gamma}$ , получим значения приведенных почернений. В планшете таблиц преобразования  $P_I$  находим значения  $P_{I II}$  и  $P_{I III}$  для  $k = 0,31$  и образуем из них разность  $\Delta P_I$ . Среднее значение этой разности должно равняться  $\lg R_m = 0,38$ , если постоянная  $k$  найдена правильно. Так как  $0,41 > 0,38$ , производим итерацию, пользуясь правилом Тёрёка. Разности  $0,41 - 0,38 = 0,03$  соответствует изменение  $k$  приблизительно на  $0,04$ . В планшете для  $k = 0,31 - 0,04 = 0,27$  заново находим значения  $P_{I II}$  и  $P_{I III}$ , соответствующие приведенным почернениям. Второй шаг итерации дает среднее значение  $\Delta P_I = 0,39$ . Уменьшая  $k$  до  $0,26$ , получаем совпадение значения  $\Delta P_I$  с  $\lg R_m$ .

В дальнейшем при проведении количественного анализа в спектрах эталонов и проб фотометрируют почернения линий, почернения переводят в величины  $s$  делением на  $\bar{\gamma}$ . От приведенных почернений переходят к преобразованию  $P_I$ , используя планшет для  $k = 0,26$ .

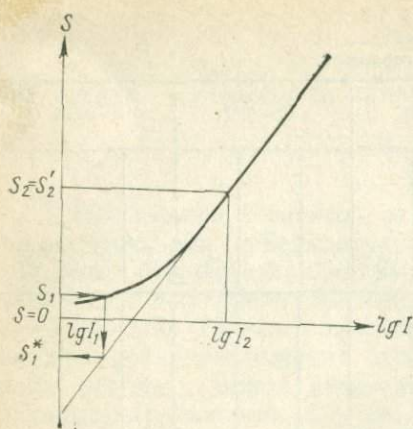


Рис. 1-4. Графическое преобразование почернений [37].

Графическое преобразование почернений. Наиболее простым способом преобразования почернений является графическое преобразование, предложенное И. С. Фишманом [37]. Прямолинейный участок ХК продолжается в сторону недодержек. Процедура преобразования иллюстрируется рис. 1-4. Каждому почернению  $S$  на криволинейной части ХК соответствует почернение  $S^*$  на продолжении прямой. Уравнение всей области преобразованных почернений имеет вид

$$S^* = \gamma \lg I.$$

При этом  $S^*$  для области нормальных почернений совпадает с  $S$ . Как видно из рисунка, преобразованное почернение  $S^*$  может быть как положительным, так и отрицательным.

Неудобство указанного метода заключается лишь в том, что для него требуется построение криволинейной части ХК. Это делает  $S^*$ -преобразование по трудоемкости и точности равносильным обычному переводу почернений в значения  $\lg I$  и не дает каких-либо других преимуществ по сравнению с ним.

### § 1-5. Учет фона в спектре

Одним из условий получения оптимальной чувствительности спектрального определения является наличие в спектре сплошного фона, имеющего почернение большее, чем почернение вуали фотоэмульсии. В данном случае речь идет о фоне, который создается благодаря излучению самой пробы. При этом обычно полагают, что такой фон, налагающийся на аналитическую спектральную линию, имеет ту же длину волны, что и линия. Далее везде рассматривается учет именно такого фона. Рассеянный свет внутри спектрального прибора также может накладываться на общий спектр пробы. Фон такого рода очень трудно учесть даже методами гетерохромной фотометрии.

При наложении фона с интенсивностью  $I_{\phi}$  на линию с интенсивностью  $I_{\lambda}$  регистрируемая приемником излучения интенсивность

$$I_{\lambda+\phi} = I_{\lambda} + I_{\phi}. \quad (1-30)$$

Когда фон мал или когда линия обладает большой интенсивностью, вторым слагаемым в выражении (1-30) можно пренебречь. При сравнимых по значению  $I_{\phi}$  и  $I_{\lambda}$  колебания фона от спектра

к спектру могут привести к значительным флюктуациям результирующей интенсивности  $I_{л+ф}$ .

Обычная процедура учета фона сводится к следующим операциям.

1. Строится характеристическая кривая пластинки.

2. В спектрах измеряются почернения исследуемой линии вместе с фоном  $S_{л+ф}$  и фона около линии  $S_{ф}$ . Не существует строгих правил выбора места на спектрограмме, где следует измерять фон. В случае, если измеренные почернения фона справа и слева от линии близки между собой, почернение  $S_{ф}$  можно определить как среднее этих двух измерений. При резко различающихся значениях фона с обеих сторон линии предпочтительным является измерение почернения с той стороны от линии, где значение почернения фона больше (т. е. и влияние наложения фона больше). Это измерение (так же как и измерения с обеих сторон от линии) следует проводить на строго определенном расстоянии от центра линии, пользуясь микрометрическим винтом столика микрофотометра, обязательно учитывая при этом холостой ход механизма перемещения столика.

3. С характеристической кривой снимают значения  $\lg I_{л+ф}$  и  $\lg I_{ф}$ , соответствующие почернениям  $S_{л+ф}$  и  $S_{ф}$ .

4. Вычисляют потенцированием  $I_{л+ф}$  и  $I_{ф}$  и находят их разность  $I_{л} = I_{л+ф} - I_{ф}$ .

5. Логарифмированием  $I_{л}$  получают значения сигнала для аналитической линии  $\lg I_{л}$ , которые и используют в дальнейшем для получения аналитического сигнала  $\lg(I_{л}/I_{ср})$ .

Как правило, фон учитывается только у линии определяемого элемента. У линии сравнения фон учитывается лишь при больших его колебаниях от спектра к спектру и при больших интенсивностях самого фона.

Описанная процедура учета фона может быть значительно упрощена, если в качестве аналитического сигнала при построении графика использовать  $\lg(I_{л}/I_{ф})$  или разность почернений  $\Delta S^* = S_{л+ф} - S_{ф}$ . При этом возможны два случая.

1. Почернения линии и фона лежат в нормальной области ХК ( $\gamma = \text{const}$ ). Здесь для работы пригодны оба указанных сигнала. Разделив обе части уравнения (I-30) на  $I_{ф}$ , после преобразования получим

$$\lg \frac{I_{л}}{I_{ф}} = \lg \left( \frac{I_{л+ф}}{I_{ф}} - 1 \right) = \lg (10^{\Delta S^*/\gamma} - 1). \quad (\text{I-31})$$

Функция  $\lg(I_{л}/I_{ф})$  отличается от  $\lg(I_{л+ф}/I_{ф} - 1)$  только тем, что под знаком логарифма у нее отсутствует  $-1$ . Именно этим различаются функции  $S$  и  $P_W$  [см. формулы (I-4) и (I-19)]. Поэтому если функции  $S$  в таблицах преобразования почернений  $P_W$  (прил. 1) приписать значение  $\Delta S^*/\gamma$  или  $\lg(I_{л+ф}/I_{ф})$ , то соответствующее значение  $P_W$  будет равно  $\lg(I_{л}/I_{ф})$ , т. е. искомому аналитическому сигналу.

2. Почернения линии и фона лежат в области недодержек и в линейной области ХК. В этом случае желательно переходить к преобразованиям почернений, например, используя то же прил. 1. Полученные с ХК значения  $\lg I_{л+ф}$  и  $\lg I_{ф}$  преобразуют в  $\lg(I_{л+ф}/I_{ф})$ . Значение этого логарифма приписывают величине  $S$  в прил. 1, а значение  $P_w$ , соответствующее ей, будет равно  $\lg(I_{л}/I_{ф})$ .

Пример 1-2. Пусть аналитический сигнал  $\Delta S^* = 0,53$ , а  $\gamma = 1,3$ . Тогда  $\Delta S^*/\gamma = 0,408$ . Приписывая значение 0,408 величине  $S$  в прил. 1, находим соответствующее значение сигнала (1-31), равное 0,193.

Пусть аналитический сигнал  $\lg(I_{л+ф}/I_{ф})$ , полученный из ХК, равен 0,18. Обращаясь к прил. 1, для  $S = 0,18$  находим, что соответствующее значение  $\lg(I_{л}/I_{ф})$  равно  $-0,289$ .

Строго говоря, применение фона вместо линии элемента сравнения неоправданно, так как излучение сплошного фона не является гомологичным излучению аналитической линии по своим спектроскопическим свойствам. Поэтому тот факт, что, используя сигнал  $\lg(I_{л}/I_{ф})$  при количественном определении, часто получают вполне удовлетворительную сходимость параллельных результатов, говорит о наличии корреляционных связей между излучением фона и линии в данном конкретном случае. Степень такой корреляции может быть исследована методом диаграмм рассеяния (см. § VII-2).

#### § 1-6. Градуировка фотоматериала методом построения предварительной калибровочной кривой

В этом параграфе описывается метод калибровки фотоматериала, который широко применяется в США и некоторых других странах. В нашей стране этот метод редко используется. Представляет интерес сравнить с ним обычные методы построения характеристической кривой и выявить их отдельные преимущества и недостатки.

Все методы калибровки фотоэмульсии с помощью предварительной кривой ПК (англ. preliminary curve) основаны на использовании для этой цели одного строго зафиксированного значения относительной интенсивности  $r$  [42]. Для получения такого значения могут служить любые марки интенсивностей: отношение пропусканий двух ступенек ослабителя или вращающегося сектора, отношение интенсивностей двух спектральных линий и т. д. Для метода ПК значение  $r$  следует выбирать достаточно большим, так чтобы отношение большей интенсивности к меньшей лежало в интервале 1,2—3,0. Точное численное значение  $r$  может быть и неизвестно, но оно должно оставаться постоянным в процессе проведения калибровки эмульсии.

Для построения ПК фотографируют ряд спектров с постоянной выдержкой и прочими равными условиями, изменяя лишь экспозицию путем варьирования расстояния между источником

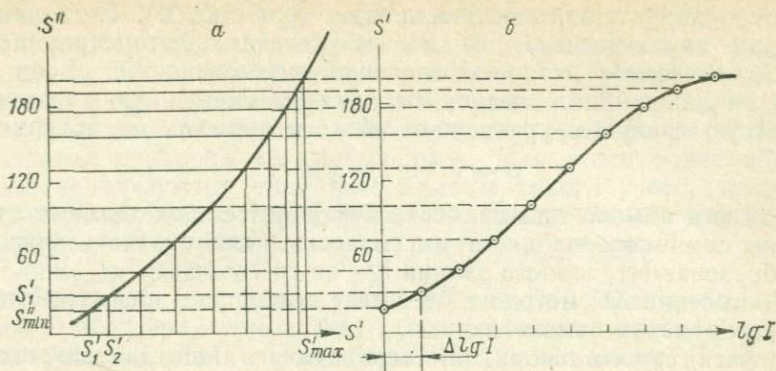


Рис. 1-5. Построение характеристической кривой (б) по предварительной кривой (а).

света и щелью спектрального прибора. Значения экспозиции выбираются таким образом, чтобы охватить максимальный интервал почернений для обоих компонентов, составляющих пару линий или ступенек с отношением интенсивности, равным  $r$ .

ПК строится в координатах почернения более интенсивной линии (ступеньки)  $S'$  и почернения более слабой линии (ступеньки)  $S''$ . ПК спрямляется на большем своем протяжении, если для ее построения применяется преобразование  $P_w$  вместо почернений. Обычно перед нанесением точек на график данные располагают в порядке увеличения экспозиций, тогда каждая последующая пара почернений будет располагаться закономерно вдоль обеих осей. График обычной ПК изображен на рис. 1-5, а.

ПК является исходным пунктом для построения собственно ХК. Последняя может быть построена на основании ПК с помощью следующих процедур. Сначала выбирают минимальное почернение, которое может встретиться в работе (например, 3 единицы почернений). Это значение  $S''_{\min}$  приписывается слабой линии (ступеньке) и по оси абсцисс ПК снимается значение почернения более сильной линии  $S'_1$ , соответствующее  $S''_{\min}$  (см. рис. 1-5, а). Затем полученное почернение  $S'_1$  приписывается снова слабой линии и по ПК снимается следующее значение почернения сильной линии  $S'_2$ , которое опять приписывается слабой линии и т. д. до тех пор, пока значение почернения сильной линии не достигнет  $S'_{\max}$  — наибольшего значения, которое требуется для работы.

Пары точек  $S''_{\min}, S'_1; S'_1, S'_2; \dots, S'_{n-1}, S'_{\max}$  представляют собой пары почернений, соответствующие разному количеству освещенности, но связанные между собой одной и той же относительной интенсивностью  $r$ . Поэтому, если на графике в координатах  $S', \lg I$  откладывать значения почернений  $S''_{\min}, S'_1, S'_2, \dots, S'_{\max}$  через одинаковые промежутки  $\Delta \lg I = \lg r$ , мы получим

обычную характеристическую кривую (рис. 1-5, б). Если значение  $\lg r$  нам известно, то по результатам фотометрирования можно вычислить истинное значение интенсивностей. Если  $\lg r$  известен лишь приближенно, мы получим смещенную характеристическую кривую с уравниванием области нормальных почернений

$$S = \gamma \Delta \lg I = \gamma \lg r.$$

Так как обычно для практической работы представляют интерес не сами почернения, а их разность (или разность функций преобразования), точного знания  $\lg r$  не требуется.

Построение ХК методом ПК имеет целый ряд преимуществ, из которых отметим самые главные.

1. Хотя, строго говоря, ПК справедлива лишь для закрепленного значения  $\lg r$ , достаточно большое  $r$  позволяет распространить закономерности ПК на широкий интервал относительных интенсивностей. С другой стороны, имея семейство ПК, построенных для разных значений  $\lg r$ , мы получаем удобный способ определения относительных интенсивностей для какой-либо пары линий или ступенек ослабителя.

2. С помощью ПК можно в достаточной мере проградуировать область передержек, которую трудно построить на обычной ХК.

3. Изменение экспозиции путем варьирования расстояния от источника света до спектрального прибора имеет то преимущество перед обычными методами градуировки по почернениям ступенек ослабителя, что в этом случае отсутствуют систематические погрешности, возможные при заводской градуировке ослабителя.

Большее распространение обычных методов построения ХК по сравнению с описанным методом ПК скорее всего связано с широко известными работами Г. Кайзера (см. § 1-1 и 1-4). Однако следует отметить и те неудобства, которые имеют место при использовании метода ПК. Самым принципиальным является выполнение требования о близости рабочих значений  $\lg R$  к используемому при градуировке значению  $\lg r$ . Другим не менее существенным недостатком является и трудоемкость метода, когда фактически требуется построить две кривые вместо одной.

Тем не менее упомянутые преимущества метода ПК, связанные с отсутствием многих систематических погрешностей градуировки ослабителя, позволяют надеяться, что во многих случаях этот метод найдет применение.

## § 1-7. Гетерохромная фотометрия

*Монохромная* ХК отражает свойства фотоэмульсии лишь для одной определенной длины волны. В узком спектральном интервале аналитической пары линий определяемого элемента и элемента сравнения отвечают практически совпадающие ХК. Именно этому частному случаю соответствует определение относительной интенсивности по расстоянию вдоль оси абсцисс между двумя па-

раллельными ХК для пары линий, описанное на с. 18. Для линий аналитической пары, расположенных в таких областях спектра, где форма ХК и коэффициент контрастности различаются, вычисление аналитических сигналов (например,  $R$  или  $\lg R$ ) приводит к существенным систематическим погрешностям анализа, если такие различия не учитываются. Для этого более общего случая используются некоторые приемы такого учета, называемые *гетерохромной фотометрией* (ГФ). Следует иметь в виду, что относительная погрешность этих расчетов, как правило, не бывает ниже 20—50 %.

1. Метод спектра сравнения. Этот метод был предложен Г. Кайзером еще в 1941 г.; он достаточно прост. Сущность метода заключается в учете различной контрастности эмульсии для линий примеси  $\lambda_{пр}$  и сравнения  $\lambda_{ср}$  путем вычисления некоторого значения относительной интенсивности аналитической пары в спектрах анализируемой пробы и во вспомогательном спектре сравнения. Таким спектром сравнения может служить достаточно стабильный во времени источник света (ртутная, неоновая или другая лампа с линейчатым спектром либо модель черного тела). Однако наиболее удобно в качестве вспомогательного спектра использовать спектр любой производственной пробы, содержащей элементы определяемой примеси и сравнения в постоянном соотношении. Необходимо, чтобы почернения аналитической пары линий лежали в нормальной области как на ХК линии примеси, так и на ХК элемента сравнения.

Спектр пробы сравнения фотографируется через девятиступенчатый ослабитель в тех же условиях, что и спектры эталонов и проб. Затем строятся ХК для линий примеси и сравнения. По ХК линии примеси определяются логарифмы интенсивности линии примеси в пробах и во вспомогательном спектре, по ХК линии сравнения — соответствующие величины для элемента сравнения. Затем составляется следующее формальное выражение:

$$I_{пр}/I_{ср} = (I_{пр}/I_{пр}^0)(I_{ср}^0/I_{ср})(I_{пр}^0/I_{ср}^0), \quad (I-32)$$

где индексом  $^0$  отмечены интенсивности линий примеси и сравнения, относящиеся к вспомогательному спектру.

Логарифмируя выражение (I-32), получаем

$$\lg(I_{пр}/I_{ср}) = \lg(I_{пр}/I_{пр}^0) - \lg(I_{ср}/I_{ср}^0) + \lg(I_{пр}^0/I_{ср}^0). \quad (I-33)$$

Последний член в этом уравнении — величина постоянная в пределах погрешности воспроизводимости вспомогательного спектра. Заменив относительные интенсивности символом  $R$ , получим

$$\lg R = \lg R_{пр} - \lg R_{ср} + \text{const}. \quad (I-34)$$

Таким образом, мы определяем логарифм относительной интенсивности аналитической пары линий через разность логарифма относительных интенсивностей линий определяемой примеси

в пробе и во вспомогательном спектре и логарифма такого же отношения, но для линии сравнения. Так как для различных значений  $\lg R$  в пробах последнее слагаемое в правой части уравнения (I-34) остается постоянным, то величиной  $\lg R$  можно пользоваться как аналитическим сигналом при построении аналитического графика.

Пример I-3. Пусть  $\gamma_{\text{пр}}=1,10$ , а  $\gamma_{\text{ср}}=1,50$ ; измеренные почернения аналитической пары линий в пробе  $S_{\text{пр}}=1,48$  и  $S_{\text{ср}}=1,10$ ; почернения той же пары в спектре пробы сравнения  $S_{\text{пр}}^0=0,40$  и  $S_{\text{ср}}^0=1,00$ . Найдем аналитический сигнал для количественного анализа согласно формуле (I-34). Разности почернений

$$\Delta S_{\text{пр}} = 1,48 - 0,40 = 1,08; \quad \Delta S_{\text{ср}} = 1,10 - 1,00 = 0,10.$$

$$\lg R_{\text{пр}} = \Delta S_{\text{пр}} / \gamma_{\text{пр}} = 1,08 / 1,10 = 0,98;$$

$$\lg R_{\text{ср}} = \Delta S_{\text{ср}} / \gamma_{\text{ср}} = 0,10 / 1,50 = 0,07.$$

Отсюда

$$\lg R = 0,98 - 0,07 = 0,91 + \text{const.}$$

Значения  $\lg R$  откладываются по оси ординат аналитического графика для определения концентраций.

Приведенный расчет справедлив лишь для нормальных значений всех четырех почернений. Метод справедлив и для любых значений почернений, если известны ХК для обеих линий и можно выполнить переход от почернений к значениям логарифмов интенсивностей.

Отметим, что величину  $\lg(I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0)$  также можно использовать в качестве аналитического сигнала, как это делается в методе количественного анализа, получившем название «метода внешнего стандарта». Практически это метод идеальной монохромной фотометрии, когда в качестве сравнения используется линия определяемого элемента. Сложность получения гомологической (корреляционной) связи между спектрами анализируемой пробы и пробы сравнения заключается в том, что оба спектра должны возбуждаться источником при одинаковых условиях. Отчасти такого эффекта можно добиться при последовательном включении синхронно работающих двух дуг и совмещении лучей обоих источников на щели с помощью дополнительного оптического устройства [31].

2. Метод учета спектральной чувствительности фотопластинки [28]. Спектральная чувствительность фотопластинки определяется величиной  $s_{\lambda}$ , обратной количеству освещенности (экспозиции), которая дает плотность почернения над вуалью эмульсии, равную 100 ед. почернения:

$$s_{\lambda} = 1/E_{\lambda}.$$

Пусть линии с длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  имеют интенсивности  $I_1$  и  $I_2$  и дают почернения  $S_1$  и  $S_2$ . Построим ХК для обеих линий и приведем обе интенсивности к стандартному почернению  $S =$

$= 1,00$ . Для этого нужно подобрать такие коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$ , которые при умножении на  $I_1$  и  $I_2$  давали бы интенсивности  $k_1 I_1$  и  $k_2 I_2$ , производящие одно и то же почернение, равное единице. Очевидно, что  $k_1$  и  $k_2$  можно определить из индивидуальных ХК для обеих линий как разность логарифма интенсивности самой спектральной линии и логарифма интенсивности, соответствующего величине  $S = 1,00$ .

Отношение спектральных чувствительностей

$$s_{\lambda_1}/s_{\lambda_2} = E_{\lambda_2}/E_{\lambda_1} = k_2 I_2 / (k_1 I_1).$$

Отношение интенсивностей двух линий с разной длиной волны

$$R = I_1/I_2 = k_2 s_{\lambda_2} / (k_1 s_{\lambda_1})$$

и

$$\lg R = \lg (k_2/k_1) + (\lg s_{\lambda_2} - \lg s_{\lambda_1}). \quad (I-35)$$

Величины  $k_1$  и  $k_2$  находят по ХК, а значения  $s_{\lambda_1}$  и  $s_{\lambda_2}$  по кривым спектральной чувствительности.

3. Метод сравнения со сплошным фоном [28]. Для проведения гетерохромной фотометрии необходим стабильный источник сплошного спектра, воспроизводящий распределение энергии при излучении модели черного тела. Таким источником может служить ленточная лампа накаливания. Значение световой энергии  $E_\lambda$  для цветовой температуры накаленной нити лампы можно найти в справочниках для единичного спектрального интервала, равного 0,1 нм. Спектр ленточной лампы фотографируют через ступенчатый ослабитель и строят ХК для требуемых длин волн. Затем измеряют отношение интенсивностей для каждой из линий и соответствующего ей участка сплошного спектра. Так как интенсивность сплошного спектра пропорциональна ширине щели  $d_{щ}$ , увеличению прибора  $g$  и его обратной дисперсии  $d\lambda/dl$ , то отношение интенсивности линии к фону для длины волны  $\lambda$  будет равно

$$r = \frac{I_\lambda}{I_{\lambda\Phi}} = \frac{I_\lambda}{E_\lambda d_{щ} g (d\lambda/dl)}.$$

Относительная интенсивность аналитической пары линий

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{E_{\lambda_1} g_1 (d\lambda_1/dl) r_1}{E_{\lambda_2} g_2 (d\lambda_2/dl) r_2}. \quad (I-36)$$

Этот метод более простой, чем предыдущий, и, очевидно, более точный, так как цветовая характеристика модели черного тела является постоянной, тогда как спектральная чувствительность зависит от природы фотоматериала.

## МЕТОД ТРЕХ ЭТАЛОНОВ

## § II-1. Основные предпосылки количественного спектрального анализа

Количественные спектральные методы определения содержания элементов в исследуемом объекте основаны на связи интенсивности спектральных линий с количеством атомов этих элементов в пробе. Теоретически выразить эту связь однозначно в виде какой-либо одной, даже очень сложной, формулы не представляется возможным. Основными причинами этого являются чрезвычайное разнообразие объектов спектрального анализа, условий возбуждения и испарения пробы, сложность и неравновесность процессов, протекающих в источниках возбуждения.

Различные методы конечного расчета концентраций по результатам измерения интенсивностей или почернений фотографической эмульсии предполагают использование некоторых эмпирических формул, с большей или меньшей степенью приближения выражающих зависимость интенсивности от концентрации. Различные формы математического выражения такой зависимости различаются не только степенью приближения (адекватностью), но и удобством использования на практике, поэтому из возможного большого числа подходящих функций обычно выбирают наиболее приемлемые в практической работе, хотя, возможно, и не самые оптимальные в отношении степени приближения.

Зависимость интенсивности спектральной линии элемента от количества излучающих атомов можно выразить и графически — так называемой кривой роста, изображенной на рис. II-1. Эта сложная кривая имеет несколько участков, каждый из которых может быть представлен приближенно в виде линейного или нелинейного уравнения, связывающего концентрацию  $C$  в плазме с интенсивностью  $I$ . Разумеется, можно найти и более сложное уравнение (например, в виде полинома  $n$ -й степени), которое описывало бы всю кривую роста с тем или иным приближением. На практике, однако, пользуются линейными зависимостями, которые удобно представлять в виде прямой линии, параметры которой можно определить по методу наименьших квадратов.

Для очень малых содержаний элемента (область I на рис. II-1) достаточно хорошим приближением является простая линейная зависимость

$$I = a'C, \quad (\text{II-1})$$

где  $a'$  — постоянная.

В области II хорошим приближением является степенная функция

$$I = aC^b, \quad (\text{II-2})$$

где  $a$  и  $b$  — некоторые постоянные, зависящие от спектроскопических свойств излучающих атомов и от способа возбуждения спектра.

Выражение (II-2) в логарифмических координатах принимает вид линейной функции:

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (\text{II-3})$$

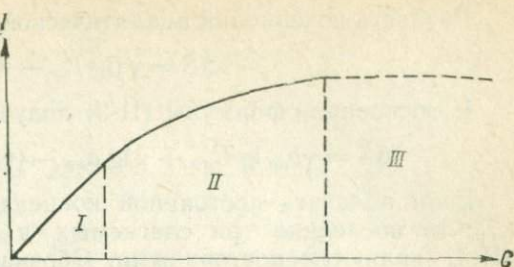


Рис. II-1. Кривая роста.

Последняя формула впервые была предложена Б. А. Ломакиным [13] и Г. Шайбе [46] и поэтому носит название *формулы Ломакина—Шайбе*. Она является основной расчетной формулой количественного спектрального анализа.

Выражения (II-1) и (II-3) являются чисто эмпирическими, и для построения соответствующих им прямых необходимо иметь образцы с известным содержанием — эталоны, по которым градуируется метод определения концентрации. Такие графики носят название калибровочных, аналитических, рабочих или просто градуировочных. При дальнейшем изложении мы будем к ним применять термин *аналитический график*, по нашему мнению, наиболее точный.

Разумеется, указанными формулами не исчерпывается весь арсенал расчетных уравнений, по которым определяется концентрация элемента в пробе, однако эти формулы являются основными, из которых выводятся другие, представляющие собой лишь их частные случаи. Так, модификации «метода добавок» (см. гл. IV) берут свое начало от формулы (II-1), а методы постоянного графика — от формулы (II-3).

Область III на кривой роста соответствует процессам самообращения и потери концентрационной чувствительности. Этот участок кривой непригоден для количественного анализа.

Показатель степени  $b$  уравнения (II-2) принимает значения от 0,1 до 1,5 для различных линий и условий возбуждения. Значение  $b=1$  для линий, не испытывающих самообращения, и значение  $b=0,5$  для резонансных линий, соответствующих основным переходам, являются лишь частными случаями. То же самое можно сказать и о постоянной  $a$ , которая зависит от природы атомов излучающего элемента и от условий возбуждения. Градуировка метода с помощью эталонов состоит в определении параметров  $a$  и  $b$ , точнее — в оценке этих параметров.

Согласно формуле (I-7) можно написать следующие выражения для почернений линии анализируемой примеси  $S_{\text{пр}}$  и линии сравнения  $S_{\text{ср}}$ :

$$S_{\text{пр}} = \gamma \lg I_{\text{пр}} - j;$$

$$S_{\text{ср}} = \gamma \lg I_{\text{ср}} - j.$$

Разность почернений аналитической пары

$$\Delta S = \gamma (\lg I_{\text{пр}} - \lg I_{\text{ср}}).$$

На основании формулы (II-3) получаем

$$\Delta S = \gamma b_{\text{пр}} \lg C_{\text{пр}} + \gamma \lg a_{\text{пр}} - (\gamma b_{\text{ср}} \lg C_{\text{ср}} + \gamma \lg a_{\text{ср}}). \quad (\text{II-4})$$

Если полагать постоянной концентрацию элемента сравнения  $C_{\text{ср}}$ , то последние три слагаемых в правой части выражения (II-4) являются постоянными. Обозначая их через  $\gamma \lg A$ , получаем окончательно

$$\Delta S = \gamma b_{\text{пр}} \lg C_{\text{пр}} + \gamma \lg A. \quad (\text{II-5})$$

Формула (II-5) очень удобна для графического определения концентрации по прямолинейному графику, построенному в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$ . Это наиболее распространенный способ конечного расчета концентраций.

Поскольку для определения наиболее вероятного положения прямой в рабочем интервале концентраций требуется как минимум три эталона — два для определения параметров прямой и один для проверки гипотезы линейности графика, — такой метод градуировки при спектральном анализе получил название *метода трех эталонов* (МТЭ). Это название является общим для целого ряда методов конечного расчета концентраций по графикам как в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$ , так и в координатах  $S$ ,  $\lg C$ ;  $\lg R$ ,  $\lg C$  и  $\Delta P$ ,  $\lg C$ . Оно также применяется и по отношению к методам расчета по криволинейному аналитическому графику. При этом неперемным условием градуировки по МТЭ является фотографирование и проб и эталонов на одной фотопластинке при одинаковых прочих условиях. Мы не будем применять термин МТЭ для графиков, построенных в координатах  $\lg I$ ,  $\lg C$  или  $I$ ,  $C$ , поскольку аналитические сигналы, связанные непосредственно с интенсивностью спектральной линии, могут применяться уже для расчета по постоянному графику (см. гл. III).

На практике для градуировки применяют часто не три, а четыре или большее число эталонов. Число используемых эталонов диктуется необходимостью наиболее полно описать весь рабочий интервал определяемых концентраций. По причинам наибольшего удобства работы по прямолинейному графику при разработке частных методов определения стремятся создать такие условия анализа, при которых наблюдается линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации или ее логарифма. Поскольку в общем случае зависимость не является линейной или эта линейность выполняется лишь в определенном (часто очень узком) интервале концентраций, то рационально увеличивать число эталонов более трех лишь тогда, когда такое увеличение позволяет построить криволинейные участки аналитического графика с большей достоверностью. Следует помнить, что для построения прямой всегда достаточно только двух точек (желательно, расположенных по краям интервала концентраций). По-

сколькx кроме чисто статистического разброса эталонных точек могут иметь место систематические погрешности, связанные с приготовлением эталонов или с погрешностью определения их состава, увеличение числа эталонов не всегда приводит к повышению точности построения линейного графика. Статистические аспекты МТЭ описаны во второй части книги.

Вид аналитического графика МТЭ приведен на рис. 11-2. Процедура построения графика проста. В спектрах эталонов с концентрациями  $C_1, C_2, \dots, C_m$

измеряются почернения аналитической пары линий, составляются их разности  $\Delta S_1, \Delta S_2, \dots, \Delta S_m$ , по которым и строится прямая. По разности почернений  $\Delta S_x$ , соответствующей анализируемой пробе, с графика считывается логарифм определяемой концентрации. График удобно строить на полулогарифмической бумаге (линейный масштаб по оси разностей почернений), тогда исключается операция потенцирования для конечного расчета содержания определяемого элемента в анализируемой пробе. Фактически же эта система координат является билогарифмической в силу природы почернения  $S$  [см. выражение (1-3)].

Необходимо использовать одинаковые масштабы по осям  $\lg C$  и  $\Delta S$ . При этом расчетное значение тангенса угла наклона графика будет соответствовать произведению  $\gamma b$ , что удобно при оценке таких характеристик метода определения, как сходимость или концентрационная чувствительность аналитической линии. Для различных интервалов концентрации рекомендуется применять разные масштабы графиков. При рабочем интервале в несколько порядков концентраций для изменения  $\lg C$  на 1 и значений  $\Delta S$  на 100 единиц обычно берут 0,1 м. Это позволяет на миллиметровой бумаге наносить точки с погрешностью, меньшей обычной погрешности измерения почернений. Используется и вдвое меньший масштаб: 0,05 м на 100 единиц  $\Delta S$  и на один порядок значений концентраций. Для работы в интервале одного порядка концентраций желательно увеличить масштаб до 0,2 м на 100 единиц  $\Delta S$ . Не рекомендуется масштаб 0,25 или 0,04 м на 100 единиц  $\Delta S$ , так как при этом возникают неудобства при считывании значений  $\Delta S$  и  $\lg C$ .

В отдельных случаях используются бóльшие размеры графиков: масштаб 0,5 или 1 м на один порядок концентраций и на

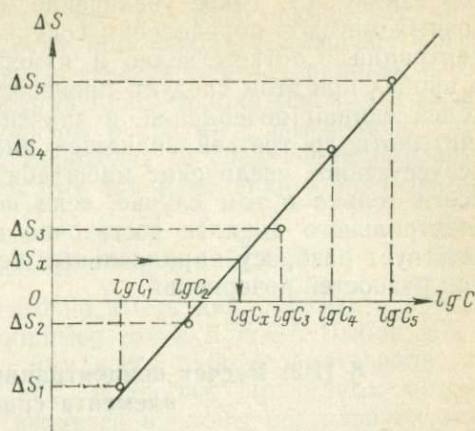


Рис. 11-2. Определение концентрации по аналитическому графику методом трех эталонов.

100 единиц  $\Delta S$ . Такое увеличение масштаба требуется для особо точных методов определения содержания в узком интервале концентраций. Соответственно и измерение почернений в эталонах и пробах при этом следует производить с точностью до десятых долей единиц почернений, а значения логарифмов концентраций считать до третьей значащей цифры мантиссы. Однако такое искусственное увеличение масштаба приводит к выигрышу в точности только в том случае, если погрешность остальных этапов спектрального анализа достаточно мала. На практике это соответствует разбросу параллельных результатов не более 1—2 единиц разностей почернений.

## § II-2. Расчет концентрации при использовании элемента сравнения

Если коэффициенты  $b_{пр}$  и  $b_{ср}$  равны, то из уравнения (II-4) следует, что

$$\Delta S = \gamma [b \lg (C_{пр}/C_{ср}) + \lg A']. \quad (II-6)$$

Величина

$$K = C_{пр}/C_{ср} \text{ или вообще } K = C_1/C_2 \quad (II-7)$$

называется *относительной концентрацией*.

Всегда следует помнить, что в общем случае условие  $C_{ср} = \text{const}$  может не выполняться, и поэтому будет иметь место более сложная зависимость разности почернений от концентраций определяемого элемента и элемента сравнения.

В качестве элемента сравнения может быть избран элемент, составляющий основу пробы (железо — в сталях, медь — в латунях и т. п.). В этих случаях, когда содержание элемента в основе составляет десятки процентов, можно полагать, что незначительные изменения  $C_{ср}$  при изменении других составляющих пробы несут существенны и концентрация  $C_{ср}$  остается постоянной.

В случае, когда элемент сравнения специально вводится в пробы и эталоны (так называемый *внутренний стандарт*), уже нельзя говорить о постоянстве его концентрации. Поэтому при разработке методов определения концентрации с внутренним стандартом необходимо добиваться максимальной точности введения одинаковых концентраций  $C_{ср}$  в каждую из проб так же, как и в эталоны.

Формула (II-4) может быть написана в виде

$$\Delta S = \gamma (b \lg C_{эт} - b \lg C_{ср} + \lg A), \quad (II-8)$$

где  $C_{эт}$  — концентрация определяемого элемента в эталоне.

Согласно выражению (II-8) можно градуировать метод трех эталонов, изменяя не концентрацию определяемого элемента, а концентрацию внутреннего стандарта, оставляя при этом постоянной концентрацию  $C_{эт}$ . Аналитический график в координатах

тах  $\Delta S$ ,  $\lg m$  (где  $m$  — коэффициент кратного изменения концентрации внутреннего стандарта) при такой градуировке имеет отрицательный наклон с угловым коэффициентом, равным  $-\gamma b$ .

Если концентрация  $C_{cp}$  известна лишь приближенно, а в качестве эталонов применяются образцы с кратным изменением этой концентрации, содержание  $C_{пр}$  определяется следующим образом.

Из формулы (II-6) следует, что при изменении концентрации  $C_{cp}$  в  $m$  раз ( $m > 1$ )

$$\Delta S = \gamma [b \lg (C_{пр}/C_{cp}) - b \lg m + \lg A]. \quad (II-9)$$

Для определения  $C_{пр}$  достаточно иметь два образца с различающимися значениями  $m$ , например  $m = k$  и  $m = l$ . Выбор  $k$  и  $l$  диктуется требованием охвата ими всего рабочего интервала относительных концентраций  $C_{пр}/C_{cp}$  в пробах. При таком методе расчета внутренний стандарт вводится в пробы без разбавления. Пусть в эталоне с концентрацией определяемого элемента  $C_x$  спектрам без разбавления внутреннего стандарта и при  $k$ -кратном и  $l$ -кратном разбавлениях соответствуют аналитические сигналы  $\Delta S$ ,  $\Delta S_k$  и  $\Delta S_l$ . Легко показать исходя из выражений (II-8) и (II-9), что для пробы с концентрацией  $C_x$  и разностью почернений  $\Delta S_x$  справедливо равенство

$$\lg C_x = [(\Delta S_x - \Delta S)/(\Delta S_k - \Delta S_l)] \lg (l/k) + \lg C_{эт}. \quad (II-10)$$

Таким образом, логарифм концентрации определяемого элемента в формуле (II-10) выражен через разности почернений, значения кратностей изменения  $C_{cp}$  и через концентрацию единственного эталона  $C_{эт}$ , который используется в качестве основы при разбавлении. Заметим, что в это выражение не входит концентрация  $C_{cp}$ . На практике при расчете по формуле (II-10) поступают следующим образом. На пластинку фотографируют спектры эталона без разбавления внутреннего стандарта, а также с разбавлением в  $k$  и  $l$  раз. Затем фотографируют спектры проб с концентрацией  $C_x$  (т. е. без разбавления). Фактически в формуле (II-10) заключается тот же метод трех эталонов, так как для численного расчета необходимо измерить три разности почернений  $\Delta S$ ,  $\Delta S_k$ ,  $\Delta S_l$ , а также разность почернений, соответствующую анализируемой пробе.

### § II-3. Определение относительных концентраций

При изменении концентрации  $C_{cp}$  меняется относительная концентрация  $K = C_{пр}/C_{cp}$ . Это позволяет применять метод трех эталонов для определения концентраций в относительных долях к какой-либо из них. Аналитический график в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg (C_1/C_2)$  имеет целый ряд отличий от обычно принятого. Прежде всего изменяется масштаб графика по оси абсцисс. Это изменение масштаба может привести как к увеличению угла наклона графика, так и к его уменьшению. Увеличение наклона происходит

за счет того, что при использовании аналитической пары линий с высокой концентрационной чувствительностью часто увеличение почернения одной из линий при повышении концентрации  $C_1$  сопровождается уменьшением почернения другой линии. Это особенно характерно для анализа бинарных сплавов. Однако встречаются и противоположные случаи, когда наклон графика уменьшается даже для бинарных сплавов, например твердых растворов на основе германия с кремнием [26], где отмеченное выше увеличение разности почернений не компенсируется изменением масштаба по оси абсцисс. Поэтому приведенные в работе [34] случаи увеличения угла наклона аналитического графика при переходе от простых концентраций к относительным не следует считать общей закономерностью.

Если оба элемента являются составляющими основы пробы, их содержания могут меняться в пределах одного порядка. В более общем случае, если одна из концентраций мала по сравнению с концентрацией элемента основы (0,001—1% по массе) и меняется на 2—3 порядка, относительная концентрация  $K$  также изменяется в широких пределах (вплоть до нескольких порядков).

Рассмотрим один из методов расчета по графикам в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg K_i$ , где  $K_i$  — концентрации относительно двух или большего числа элементов, присутствующих в пробе. Пусть в пробе содержится  $n$  контролируемых примесей, т. е.

$$C_1 + C_2 + \dots + C_n = 100. \quad (\text{II-11})$$

Если в качестве элемента сравнения выбирается один из них ( $i$ -й элемент), можно воспользоваться расчетным методом. Единственным требованием, предъявляемым к такому методу (кроме обычных условий гомологичности), является отсутствие взаимных влияний друг на друга всех элементов пробы в рабочих интервалах их концентраций. Это условие обычно выполняется для близких по химическим свойствам элементов — лантанидов, актинидов и т. п.

Относительные процентные концентрации элементов в их смеси равны

$$K_n = (C_n/C_i) \cdot 100. \quad (\text{II-12})$$

Тогда из формул (II-11) и (II-12) получаем

$$C_i = 10^4 \left( 100 + \sum_j^{n-1} K_j \right), \quad (\text{II-13})$$

где  $j = 1, 2, 3, \dots, n-1$  (все элементы, за исключением  $i$ -го).

Построив для каждого из элементов индивидуальный аналитический график в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg K$  или  $\lg(I_n/I_i)$ ,  $\lg K$ , определяют сначала концентрацию элемента сравнения по формуле (II-13) и, подставив полученное значение  $K_n$  в формулу (II-12), находят концентрации остальных  $n-1$  элементов:

$$C_n = K_n C_i / 100. \quad (\text{II-14})$$

Анализ бинарных систем. Для бинарных сплавов можно существенно упростить расчеты по аналитическому графику в координатах относительных концентраций. Так как концентрации элементов пробы  $A$  и  $B$  в сумме составляют 100 %, а относительная концентрация одного из них, например элемента  $A$ , равна  $K_A = C_A/C_B$ , то

$$C_A = 100K_A/(1 + K_A); \quad (\text{II-15})$$

$$C_B = 100 - C_A. \quad (\text{II-16})$$

Таким образом, при использовании аналитического графика, построенного в координатах либо  $\Delta S$ ,  $\lg K_A$ , либо  $\Delta S$ ,  $\lg K_B$ , можно легко рассчитать концентрации обоих элементов.

Обычный коэффициент вариации\* спектрального анализа (в среднем от 3 до 10—15 %), допустимый при определении малых содержаний, является неприемлемым при анализе составяющих бинарных сплавов. Различие физико-химических свойств обоих элементов при различающемся соотношении их содержаний в сплаве оказывает сильное влияние на процессы возбуждения и испарения вещества пробы, что приводит к дополнительным погрешностям при проведении анализа.

Рассмотрим принципы расчета концентрации одного из составляющих бинарного сплава, когда элементом сравнения является другой. Для слабых линий, у которых отсутствует самообращение, в уравнении (II-3) коэффициенты  $b$  мало зависят от индивидуальности отдельного элемента. В этом случае для компонентов  $A$  и  $B$  бинарной смеси можно записать

$$\lg(I_A/I_B) = D + b \lg(C_A/C_B).$$

Переходя к разностям почернений, получаем

$$\Delta S' = S_A - S_B = \gamma D + \gamma b \lg(C_A/C_B); \quad (\text{II-17})$$

$$\Delta S'' = S_B - S_A = \gamma D + \gamma b \lg(C_B/C_A), \quad (\text{II-18})$$

где  $\Delta S'$  и  $\Delta S''$  — разности почернений линий аналитической пары;  $D$  — постоянная.

Согласно формуле (II-4) использование элемента сравнения  $B$  при определении концентрации элемента  $A$  по графику  $\Delta S'$ ,  $\lg C_A$  возможно лишь до тех пор, пока содержание элемента  $B$  является постоянным или слабо меняется по сравнению с относительным изменением концентрации  $A$ . То же самое относится и к элементу  $B$ , если элементом сравнения является элемент  $A$ .

Опыт показывает, что при содержаниях основного компонента пробы в интервале 70—100 % интенсивности слабых линий этого элемента остаются постоянными в пределах воспроизводимости условий возбуждения. Наоборот, в интервале от 70 до 30 %

\* О коэффициенте вариации см. § V-1.

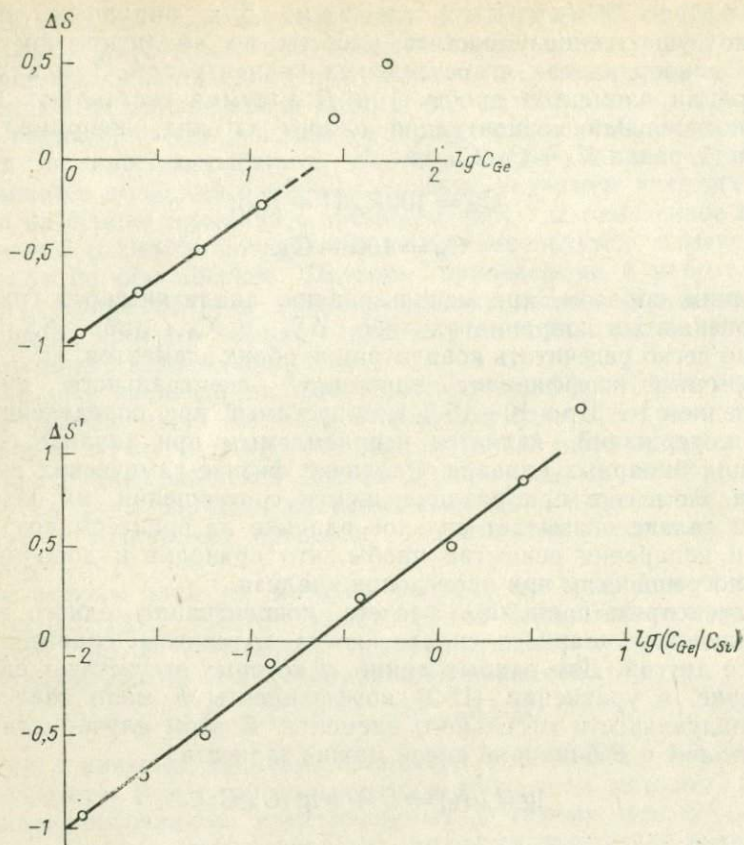


Рис. П-3. Аналитический график для определения германия в сплаве кремний—германий по аналитической паре Ge I 241,7 нм — Si I 243,5 нм в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C_{Ge}$  и  $\Delta S'$ ,  $\lg(C_{Ge}/C_{Si})$  [26].

и особенно в области меньших концентраций наблюдаются наибольшие изменения интенсивностей линий в зависимости от состава. В связи с этим все возможные приемы определения компонентов бинарных сплавов можно разбить на две группы.

1. Анализуются пробы, содержащие до 30% одного из основных элементов. Для проб этой группы в качестве элемента сравнения целесообразно использовать основной компонент смеси, присутствующий в подавляющем количестве. При этом аналитический график строится в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$ .

2. Анализуются пробы, содержащие элементы А и В в концентрациях между 30 и 70%, т. е. такие, в которых трудно определить, какой из элементов является основным. В этом случае либо вводится внутренний стандарт, либо определение производится в координатах относительных концентраций  $\Delta S'$ ,

$\lg(C_A/C_B)$  или  $\Delta S''$ ,  $\lg(C_B/C_A)$ . Для таких графиков при достаточно высокой концентрационной чувствительности аналитической пары линий можно производить определение в очень большом интервале концентраций. Так, при определении содержания основных компонентов в твердых растворах на основе кремния с германием [26] оказалось, что если для графика в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C_{Ge}$  прямолинейность наблюдается в интервале от 1 до 13 ат. % германия, то по графику  $\Delta S'$ ,  $\lg(C_{Ge}/C_{Si})$  можно успешно проводить определения от 1 до 80 ат. % германия. Оба графика приведены на рис. II-3.

Увеличения точности определения обоих компонентов можно добиться выбором наиболее гомологичной аналитической пары линий, увеличением числа параллельных, применением метода двух нулевых эталонов (см. гл. III), снижением взаимного влияния элементов путем разбавления буфером, а также другими известными в аналитической практике приемами.

Иногда можно добиться некоторого искусственного повышения точности, когда качество бинарного сплава определяется по содержанию элемента, присутствующего в нем в меньшей концентрации. Так, при одном и том же значении коэффициента вариации определения для обоих элементов, равном 10 % в образце, содержащем 80 % элемента *A* и 20 % элемента *B*, погрешность определения *A* можно уменьшить в 4 раза, определяя по графику концентрацию  $C_B$  и вычисляя  $C_A$  по разности от 100 %. Разумеется, вблизи эквипотенциальных количеств  $C_A$  и  $C_B$  такой искусственный прием не приводит к увеличению точности определения. Отметим, что для устранения тавтологии и увеличения информации об излучении при определении  $C_A$  и  $C_B$  для графиков в координатах  $\Delta S'$ ,  $\lg(C_A/C_B)$  и  $\Delta S''$ ,  $\lg(C_B/C_A)$  необходимо выбирать две различные аналитические пары линий (в крайнем случае можно комбинировать одну линию элемента *A* с двумя линиями элемента *B*, или наоборот).

## § II-4. Анализ трехкомпонентной смеси.

### Анализ многокомпонентных смесей

Трехкомпонентная смесь. Когда в анализируемой пробе три компонента основы *X*, *Y* и *Z* содержатся в соизмеримых количествах, определение их концентраций с использованием одного из них в качестве элемента сравнения часто становится затруднительным из-за возможного эффекта разбавления. Действительно, при значительном изменении суммы концентраций *Y* и *Z* концентрацию *X* следует относить не к 100 %, а к содержанию элементов основы. В противном случае увеличение концентрации определяемого элемента исказит результаты, так как при этом соответственно должно уменьшиться суммарное содержание остальных двух элементов, в том числе, возможно, и элемента, который взят в качестве сравнения. Истинное содержание эле-

мента  $X$ , которое обозначим символом  $C'_X$ , при этом рассчитывается по формуле

$$C'_X = \frac{100C_X}{100 - C_X} = \frac{100}{C_Y + C_Z} C_X, \quad (\text{II-19})$$

где  $C_X$  — концентрация элемента  $X$ , полученная из аналитического графика;  $C_X + C_Y + C_Z = 100$ .

Наиболее корректно определение больших содержаний в трехкомпонентных и более сложных смесях, когда концентрации выражаются не в процентах по массе, а в атомных процентах. При одной и той же навеске вещества количество излучающих атомов зависит от атомной массы элемента и фактора атомного разбавления  $F$ , который определяется согласно выражению

$$F = [100 - (C_Y^{(A)} + C_Z^{(A)})]/100, \quad (\text{II-20})$$

где  $C_Y^{(A)}$  и  $C_Z^{(A)}$  — атомные концентрации элементов  $Y$  и  $Z$ .

Если по атомной массе составляющие анализируемой смеси близки между собой и к элементу основы, как, например, это имеет место в сплавах типа легированных сталей (на основе железа, никеля, марганца, хрома) или латуней (на основе меди и цинка), фактор атомного разбавления фактически совпадает с фактором, вычисленным в процентах по массе. При большом различии в атомной массе всех трех компонентов необходим переход к атомным процентам и аналитические графики также следует строить в координатах логарифмов атомных концентраций.

При больших концентрациях наблюдаются сильные спектроскопические влияния всех трех элементов друг на друга. Эти влияния можно учесть, применяя методы расчета с использованием математических методов планирования эксперимента. Пример такого расчета приведен в § VIII-6.

**Многокомпонентные смеси.** Обычно под многокомпонентными смесями понимаются объекты, которые содержат такие высокие концентрации определяемых компонентов, что трудно определить, какие из элементов являются основными составляющими. Часто такими объектами являются минеральное сырье и продукты его обогащения, смеси солей, отходы производства (шлаки), ферросплавы. Анализ ферросплавов, в простейшем варианте, можно проводить следующим образом [34].

1. Условья анализа подбираются так, чтобы индивидуальные графики для определения отдельных элементов в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg(C_{пр}/C_{ср})$  (где  $C_{ср}$  — концентрация одного из компонентов сплава, например железа) имели линейный ход. Линейность аналитических графиков будет наблюдаться в том случае, если отсутствуют взаимные спектроскопические влияния, влияния кристаллической структуры, технологической обработки проб, а также молекулярной формы проб различного состава. Добиться устранения этих влияющих факторов можно обычными приемами, принятыми в практике спектрального анализа: тщательным из-

мельчением пробы, разбавлением ее буфером, а иногда переводением вещества пробы в единую молекулярную форму (нитраты, оксиды) путем химической обработки (сплавление, прокалывание, растворение) и т. п.

2. Когда графики  $\Delta S$ ,  $\lg K$  линейны, определение примесей производится в три стадии. Сначала определяются относительные концентрации  $C_{Al}/C_{Fe}$ ,  $C_{Si}/C_{Fe}$ ,  $C_{Ca}/C_{Fe}$ ... по индивидуальным аналитическим графикам каждого из компонентов (кроме элемента сравнения, например железа для ферросплавов).

Затем определяется концентрация элемента сравнения по формуле

$$C_{Fe} = \frac{100 - \sum_i C_i}{1 + C_{Al}/C_{Fe} + C_{Si}/C_{Fe} + C_{Ca}/C_{Fe} + \dots}, \quad (\text{II-21})$$

где  $\sum_i C_i$  — суммарное содержание всех неопределяемых примесей.

Сумма  $\sum_i C_i$  предполагается постоянной, что выполняется достаточно часто при хорошо отлаженном технологическом процессе и отсутствии существенных колебаний состава исходной шихты при получении ферросплавов.

После определения  $C_{Fe}$  концентрации остальных компонентов определяются простыми выражениями:

$$C_{Si} = (C_{Si}/C_{Fe}) C_{Fe} = K_{Si} C_{Fe};$$

$$C_{Al} = K_{Al} C_{Fe} \text{ и т. д.}$$

Методы расчета концентраций многокомпонентных смесей, когда индивидуальные графики нелинейны, разработаны Л. И. Топаловым и исчерпывающе изложены в монографии [34].

## § II-5. Преимущества и недостатки метода трех эталонов. Некоторые свойства основного уравнения количественного спектрального анализа

Метод трех эталонов не зависит от свойств фотоматериала. Поэтому он может служить основой расчета концентраций для любого частного способа количественного спектрального определения. Линейная зависимость аналитического сигнала от логарифма концентрации значительно упрощает графические или аналитические расчеты. Это обстоятельство существенно улучшает интерпретацию данных, делает наглядной градуировку метода.

Наличие на одной пластинке спектров как проб, так и эталонов делает возможным воспроизведение результатов спустя продолжительные сроки хранения спектрограмм. Документальность спектрограмм является во многих случаях существенно необхо-

димым и очень важным преимуществом МТЭ и его модификаций.

При фотографировании спектров проб и эталонов через ступенчатый ослабитель появляется дополнительная возможность использования разных ступенек ослабления на линиях аналитической пары согласно формулам табл. I-1. Это позволяет перейти от ступенек, лежащих в области недодержек или передержек, к ступенькам с нормальными почернениями. Такой переход необходим, когда наблюдаются резкие неконтролируемые изменения свойств фотоматериала при смене одной коробки фотопластинок другой или пластинок с одним номером эмульсии пластинками с другим номером эмульсии.

Одним из наиболее существенных преимуществ МТЭ является его точность. Благодаря минимальному количеству расчетных процедур этот метод обладает и минимальной погрешностью, соответствующей данной частной методике определения. В большинстве методов постоянного графика операции учета свойств фотоматериала и исключение фона связаны с дополнительными расчетами, а следовательно, и с дополнительными источниками систематических и случайных погрешностей.

Наряду с отмеченными существенными достоинствами МТЭ имеет и ряд недостатков. Прежде всего это крайне неэкономное использование площади фотографической пластинки. Вторым недостатком — нерациональный расход эталонов при проведении анализа. Даже при определении концентрации в одной пробе необходимо сфотографировать спектры всего комплекта эталонов. Такой большой расход эталонов (особенно дорогостоящих) часто является принципиальным затруднением при использовании МТЭ. Этот недостаток ощущается особенно остро при использовании методов физического и химического обогащения для снижения предела обнаружения (см. с. 77).

Все эти недостатки МТЭ заставляют переходить к различным методам сокращения числа эталонов, главным образом к связанным с использованием постоянных аналитических графиков.

Аналитическими сигналами при определении концентраций наряду с  $\Delta S$  и  $\lg R$  являются также и функции преобразования почернений  $P_w$ ,  $P_x$  и  $P_l$ . Поэтому все сказанное в настоящей главе относительно применения нормальных почернений при работе по МТЭ справедливо и для функций преобразований в случаях, когда почернения лежат в недодержках, но нелинейная часть ХК может быть спрямлена с помощью таких преобразований.

Некоторые свойства основного уравнения количественного спектрального анализа. Перепишем выражение (II-5) в виде

$$\lg C = \Delta S / (\gamma b) - \lg A/b. \quad (\text{II-22})$$

Из этой формулы следует, что логарифм концентрации является функцией двух независимых слагаемых, одно из которых

определяется фотографическими свойствами эмульсии, а другое — способом возбуждения и спектроскопическими характеристиками определяемого элемента. Таким образом, концентрация однозначно зависит от непосредственно измеряемого значения  $\Delta S$  при фотографическом способе регистрации лишь тогда, когда от спектра к спектру сохраняются одинаковыми условия возбуждения. Это, на первый взгляд, тривиальное требование постоянства способа возбуждения излучения не всегда выполняется при проведении количественного анализа.

Влияние третьих составляющих на ход аналитического графика как раз часто проявляется именно в том, что после достижения некоторой критической их концентрации характер воздействия на параметры  $A$  и  $b$  существенно изменяется. Действие спектроскопического буфера или носителя также сводится часто к созданию условия постоянства отношения  $\lg A/b$ , но лишь в определенных пределах концентраций.

Исследования показывают, что при разбавлении пробы основной или другими веществами изменяется не только угол наклона аналитического графика, но и параметр  $\lg A$ . Поэтому в общем случае концентрация не может полагаться однозначной функцией только интенсивности спектральной линии.

Как и любое уравнение прямой, уравнение (II-5) имеет две особые точки: одну при  $C=1$ , другую при  $\Delta S=0$  (рис. II-4).

1. Пусть  $C=1$  ( $\lg C=0$ ). При этом

$$\Delta S_e = \gamma \lg A. \quad (\text{II-23})$$

Следовательно, концентрация примеси, равная единице избранного масштаба концентраций, производит постоянную (в пределах данной фотопластинки) разность почернений, равную свободному члену  $\gamma \lg A$ . В пределах случайных погрешностей воспроизводимости условий возбуждения и свойств фотоматериала величина  $\Delta S_e$  остается постоянной, и образец, которому соответствуют координаты  $(\Delta S_e, 0)$ , может служить фиктивным эталоном при определении концентрации. Поскольку концентрация может быть выражена в различных единицах, то и точка при  $\lg C=0$  может смещаться по оси абсцисс в зависимости от масштаба концентраций. Будем называть значение  $\Delta S_e$  «эквивалентной разностью почернений».

2. Пусть  $\Delta S=0$ , тогда

$$\lg C_0 = -\lg A/b. \quad (\text{II-24})$$

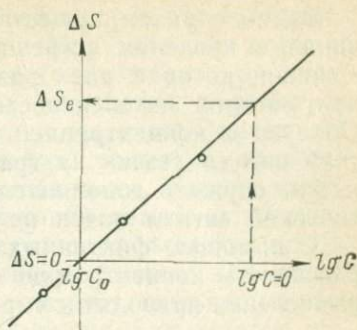


Рис. II-4. Определение положения особых точек на аналитическом графике.

Таким образом, существует некоторая концентрация  $C_0$ , постоянная в пределах погрешности воспроизводимости метода определения, которая дает разность почернений, равную нулю (или при которой интенсивности линий аналитической пары равны). Образец с концентрацией  $C_0$ , производящий нулевой аналитический сигнал (точка на графике с координатами  $0, \lg C_0$ ), также может служить дополнительным эталоном (к тому же его аналитический сигнал почти не зависит от свойств фотоматериала).

С помощью фиктивных эталонов ( $\Delta S_e, 0$ ) и  $(0, \lg C_0)$  можно рассчитать концентрацию определяемого элемента  $C_x$ . Простые вычисления приводят к выражению

$$\lg C_x = [(\Delta S_e - \Delta S_x) / \Delta S_e] \lg C_0. \quad (\text{II-25})$$

Для определения  $C_x$  необходимо найти графически значения  $\Delta S_e$  и  $\lg C_0$ . Как эквивалентная точка, так и точка при  $\Delta S = 0$  могут служить основой для перехода от МТЭ к методам постоянного графика. Графическое определение особых точек аналитического графика проводится следующим образом. По результатам фотометрирования строится прямолинейный график, который в зависимости от избранных относительных числовых значений разностей почернений либо пересекает ординату при  $\Delta S = 0$ , либо не достигает этой точки в рабочем интервале концентраций. Точка пересечения этой прямой или ее продолжения с ординатой  $\Delta S = 0$  и будет соответствовать значению  $\lg C_0$ . При определении положения эквивалентной точки почти всегда приходится проводить экстраполяцию, так как в подавляющем большинстве случаев методы спектрального анализа применяются для определения концентраций, меньших 1%. Это, естественно, снижает точность определения по формуле (II-25). При возможности интерполяции значение  $\Delta S_e$  определяется, как это показано на рис. II-4.

### ГЛАВА III

## МЕТОДЫ ПОСТОЯННОГО ГРАФИКА

### § III-1. Причины изменения хода аналитических графиков

Под термином «постоянный график» понимается такая аналитическая кривая (или прямая) линия, по которой можно определять концентрации на основании сигналов, измеренных на любой спектрограмме. Иными словами, при работе по постоянному графику спектры комплекта эталонов, зарегистрированные на одной из фотопластинок, могут быть использованы для анализа проб, спектры которых сфотографированы на других фотопластинках. Полагая аналитический график постоянным, мы тем самым предполагаем постоянными его параметры  $\gamma b$  и  $\lg A$ . Таким образом,

методы постоянного графика должны учитывать причины, приводящие к смещению аналитических кривых. При заданных и точно выполняемых условиях спектроаналитического метода, проявления фотопластинки и фотометрирования изменение параметров уравнения (II-5) может происходить по следующим причинам.

Первой причиной сдвига аналитических графиков является изменение условий возбуждения в источнике света. Такое изменение может происходить как из-за флюктуаций самого источника, так и вследствие изменения условий поступления вещества пробы в плазму разряда, например под действием атомов или ионов влияющего элемента (так называемое «влияние третьих составляющих»). Сдвиг графиков наблюдается также для сплавов, отличающихся друг от друга кристаллической структурой или способом технологической обработки. Наконец, при фотографической регистрации спектра графики претерпевают сдвиг из-за колебаний свойств эмульсии от одной пластинки к другой.

Недостатки метода трех эталонов, отмеченные ранее, заставляют переходить к методам постоянного графика (МПГ), очевидные преимущества которых не нуждаются в дополнительных пояснениях. Отметим лишь ряд аналитических задач, которые требуют для своего решения применения МПГ. В большинстве случаев анализ больших партий однотипных проб целесообразно проводить по МТЭ. Анализ, связанный с расходом дорогостоящих дефицитных эталонов, также желательно проводить по постоянному графику. Увеличение числа параллельных спектров для улучшения воспроизводимости, например при определении очень малых или очень больших концентраций, требует много места на пластинке, т. е. и в этом случае МПГ имеет преимущества перед МТЭ. Наконец, ряд специфических задач при физико-химических исследованиях с помощью спектроаналитических методов (определение коэффициентов диффузии, коэффициентов распределения при кристаллизации и т. п.) также связан с анализом большого количества образцов и невыполним без определения по постоянному графику.

Изложенные выше причины смещения графиков приводят либо к параллельному сдвигу, либо к изменению обоих параметров аналитических прямых. При этом изменение наклона графика  $\gamma b$  зависит почти нацело от вариации фактора контрастности от пластинки к пластинке. Методы постоянного графика, учитывающие свойства фотоматериала, имеют сходные черты; они достаточно универсальны, но различаются по точности и трудоемкости. Поэтому предпочтение одному из этих методов расчета должно отдаваться либо ввиду удобства его использования для данной конкретной задачи, либо с точки зрения его большей точности.

Методы, учитывающие параллельное смещение графиков (например, метод контрольного эталона), в отличие от методов учета свойств фотопластинки, не столь универсальны. Поэтому они требуют предварительного экспериментального подтверждения о наличии именно параллельного смещения графиков.

Все методы постоянного графика можно разбить на две группы: методы с учетом свойств фотоматериала и методы, связанные с расчетом концентраций по «нулевым» эталонам.

### § III-2. Методы постоянного графика с учетом фактора контрастности

Следует сделать одно замечание относительно методов постоянного графика, которые описываются в гл. III. Во всех случаях предполагается, что аналитический график прямолинеен, а почернения являются нормальными. Мы полагаем, что в дальнейшем эти условия непременно выполняются и не будем их оговаривать особо для каждого конкретного случая.

Аналитические графики в координатах  $\lg R$ ,  $\lg C$  и  $\Delta S/\gamma$ ,  $\lg C$ . Наиболее простым способом учета свойств фотоматериала при переходе от одной спектрограммы к другой является построение характеристических кривых с использованием вместо почернений других аналитических сигналов—логарифмов интенсивностей. Этот метод постоянного графика применяется в случаях, когда почернения аналитических линий лежат частично или полностью в области недодержек; он позволяет учитывать фон, а также использовать этот фон в качестве сравнения (см. § I-5). Основным недостатком этого метода является его большая трудоемкость из-за необходимости построения полных ХК для каждой из спектрограмм.

Для определения концентраций по значениям  $\lg R$  поступают следующим образом. На одной из пластинок фотографируют спектры эталонов, затем строят аналитический график в координатах  $\lg R$ ,  $\lg C$  с учетом или без учета фона (определение  $\lg R$  см. с. 17). Для любой другой пластинки по ее ХК определяется значение  $\lg R_x$  в спектре анализируемой пробы, по которому с аналитического графика эталонной пластинки снимается значение  $\lg C_x$ .

Обычно стремятся подобрать условия метода определения таким образом, чтобы постоянный график изображался прямой линией. В некоторых случаях график получается криволинейным, причем воспроизводимость результатов определения по нему не уступает воспроизводимости определения по линейному. На рис. III-1 изображен постоянный криволинейный график для определения сурьмы в полупроводниковых кристаллах теллурида свинца в координатах  $\lg (I_{Sb}/I_{\Phi})$ ,  $\lg C_{Sb}$ .

Частным случаем определения концентрации по значениям  $\lg R$  является расчет по графику, построенному в координатах  $\Delta S/\gamma$ ,  $\lg C$ . Для нормальных почернений линий аналитической пары отношение  $\Delta S/\gamma$  равно  $\lg R$ . Таким образом, для этого случая не требуется построения всей ХК; необходимо лишь определить для каждой из спектрограмм коэффициент  $\gamma$  обычно принятыми методами (см. § I-2). Для определения  $\lg C_x$  находят соот-

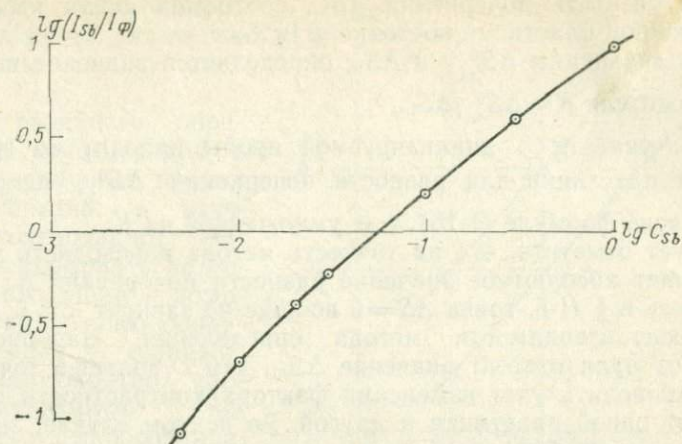


Рис. III-1. Криволинейный постоянный график для определения сурьмы в теллуриде свинца по линии  $Sb\ 259,8\ \text{нм}$  с учетом фона [26].

ветствующее значение  $\Delta S_x/\gamma$  для пробы и входят с ним в аналитический график, построенный для спектрограммы, на которой сфотографированы спектры эталонов.

Метод переводного множителя. Определение термина «переводной множитель» было приведено на с. 17. Работа по постоянному графику методом переводного множителя производится следующим образом.

1. На одной из пластинок фотографируются спектры эталонов, по которым строится аналитический график в обычных координатах  $\Delta S, \lg C$ .

2. На этой же пластинке измеряется разность почернений  $\Delta S_m^0$ , соответствующая некоторой постоянной  $\lg R_m$ , как это обычно делается для определения фактора контрастности. Наиболее удобно для этого использовать разность логарифмов пропускания ступенек ослабителя на одной из аналитических линий. При этом достигается минимальная погрешность определения, так как в этом случае отсутствует зависимость фактора контрастности от длины волны.

При анализе металлических сплавов в качестве постоянной  $\lg R_m$  можно использовать пары линий элементов основы, имеющие стабильное отношение интенсивностей. Так, при анализе алюминиевых сплавов в работе [28] предлагаются следующие пары линий со значениями  $\lg R$ :

$$\lg \frac{I_{Al265,2}}{I_{Al256,8}} = 0,29 \quad \text{и} \quad \lg \frac{I_{Al305,0}}{I_{Al305,7}} = 0,32.$$

3. На пластинках, где сфотографированы спектры проб без эталонов, измеряются разности почернений для этих проб,

а также разность почернений  $\Delta S_m$ , соответствующая избранной для эталонной пластинки постоянной  $\lg R_m$ .

4. По значениям  $\Delta S_m^0$  и  $\Delta S_m$  определяется значение переводного множителя  $K = \Delta S_m^0 / \Delta S_m$ .

5. Значение  $\lg C_x$  анализируемой пробы находят по графику основной пластинки для разности почернений  $\Delta S_x^0$ , исправленной согласно формуле (I-15), т. е. умноженной на  $K$ .

Следует отметить, что на точность метода переводного множителя влияет абсолютное значение разности почернений  $\Delta S_m$ . Как отмечалось в § II-5, точка  $\Delta S = 0$  вообще не зависит от  $\gamma$  в пределах воспроизводимости метода определения. Наоборот, чем дальше от нуля отстоит значение  $\Delta S_m$ , тем с большей точностью можно проводить учет изменения фактора контрастности при переходе от одной пластинки к другой. Во всяком случае, значение  $\Delta S_m$  не должно быть меньше 0,3, а желательнее, чтобы оно превышало 0,5. Исследования И. С. Фишмана [37] показали, что при использовании разности почернений двух ступенек ослабителя пропускаемость второй (поглощающей) ступеньки должна составлять 15—50 % от пропускаемости первой ступеньки.

При отсутствии смещения аналитического графика во времени можно увеличить воспроизводимость определений, уменьшив временную их погрешность, если значение  $\Delta S_m^0$  определить как среднее по данным нескольких эталонных спектрограмм, приведенных с помощью переводного множителя к какой-либо одной из них. Как показано в работе [37], при определении  $\overline{\Delta S_m^0}$  достаточно производить усреднение по пяти, а для экспресс-анализа вполне достаточно усреднение по двум таким спектрограммам.

Применение переводного множителя является общим способом учета свойств фотопластинки также и для некоторых других методов количественного расчета концентраций по постоянному графику.

Метод контрольного эталона. До сих пор предполагалось, что аналитические графики не смещаются от пластинки к пластинке, т. е. положение постоянного графика не меняется, если выполняется условие неизменности фактора контрастности. На практике, к сожалению, наиболее часто встречаются случаи смещения графиков во времени. Поэтому учет свойств фотоматериала (с помощью переводного множителя или путем перехода от почернений к интенсивностям) необходимо сочетать с периодическим контролем положения графика. Как показывает опыт, во многих случаях наблюдается параллельное смещение графиков во времени. Это смещение можно корректировать, используя вместо целого комплекта эталонов только один— контрольный эталон. Если доказано ранее, что графики смещаются параллельно, положение точки ( $\Delta S_{эт}$ ,  $\lg C_{эт}$ ) для контрольного эталона отно-

сительно постоянного графика будет являться критерием такого смещения.

Для серийного определения концентраций в производственных пробах целесообразно в качестве контрольного эталона использовать не образец, входящий в комплект стандартных образцов, а одну из серийных проб, многократно проанализированную несколькими лабораториями (или несколькими аналитическими методами). Такая проба не отличается по валовому составу, технологической обработке и по средним концентрациям определяемых элементов от рядовых проб и поэтому меньше подвержена спектроскопическим влияниям состава, чем сами эталоны, размах концентраций в которых велик сравнительно с анализируемыми пробами. Расчет смещения графика с помощью контрольного эталона можно проводить как графически, так и аналитически. Рассмотрим оба эти способа.

**Графический метод расчета.** 1. На каждой спектрограмме несколько раз фотографируется спектр контрольного эталона. Для графика, построенного по основной пластинке в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$ , учет свойств фотоэмульсии проводится по методу переводного множителя.

2. На аналитический график наносится точка ( $\Delta S_{\text{эт}}$ ,  $\lg C_{\text{эт}}$ ), соответствующая разности почернения для эталона, приведенной к основной спектрограмме. Если эта точка лежит в доверительных границах, соответствующих наиболее вероятному положению аналитической прямой (см. гл. VII), то определение концентраций для проб на данной спектрограмме производится по этому же графику согласно значениям  $\Delta S_x$ , умноженным на переводной множитель.

Если точка ( $\Delta S_{\text{эт}}$ ,  $\lg C_{\text{эт}}$ ) выходит за доверительные границы, через эту точку проводится линия, параллельная аналитическому графику, как это изображено на рис. III-2 штриховой линией. Так как для случая переводного множителя

$$\Delta S_{\text{эт}}^0 - \Delta S_x^0 = K (\Delta S_{\text{эт}} - \Delta S_x),$$

то разность почернений, приведенная к основной пластинке, равна

$$\Delta S_x^0 = \Delta S_{\text{эт}}^0 + K (\Delta S_x - \Delta S_{\text{эт}}). \quad (\text{III-1})$$

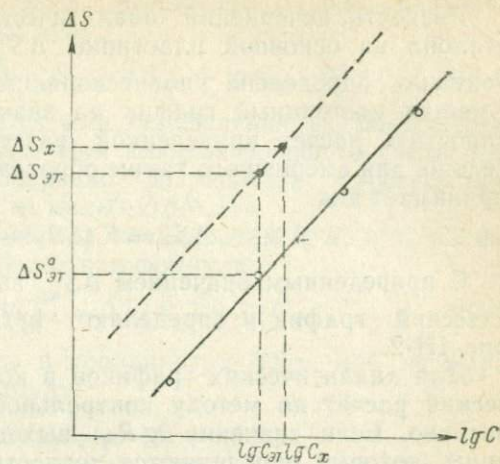


Рис. III-2. Графический метод расчета при использовании контрольного эталона.

Разность почернений аналитической пары линий в спектре эталона на основной пластинке  $\Delta S_{\text{эт}}^0$  может быть достаточно надежно определена по нескольким параллельным спектрам. Смещая постоянный график на значение этой разности, можно упростить расчет приведенной разности почернений. Действительно, для смещенного таким образом графика выражение (III-1) принимает вид

$$\Delta S_x^0 = K (\Delta S_x - \Delta S_{\text{эт}}). \quad (\text{III-2})$$

С приведенным значением  $\Delta S_x^0$  затем входят в новый аналитический график и определяют  $\lg C_x$ , как это показано на рис. III-2.

Для аналитических графиков в координатах  $\lg R$ ,  $\lg C$  графический расчет по методу контрольного эталона проводится аналогично. Если значение  $\lg R_{\text{эт}}$  выходит за доверительные границы, которые определяются точностью построения графика, через точку ( $\lg R_{\text{эт}}$ ,  $\lg C_{\text{эт}}$ ) проводят прямую, параллельную графику основной пластинки. Поправка на смещение графика

$$\Delta \lg R_{\text{эт}} = \lg R_{\text{эт}} - \lg R_{\text{эт}}^0.$$

Приведенное значение  $\lg R_x^0$  аналитической пары линий в пробе равно

$$\lg R_x^0 = \lg R_x - \Delta \lg R_{\text{эт}}. \quad (\text{III-3})$$

С этим значением входят в график для основной пластинки и определяют  $\lg C_x$ . При использовании выражения (III-3) следует учитывать знак поправки  $\Delta \lg R_{\text{эт}}$ , так как график может смещаться и вверх и вниз относительно основной прямой.

Подобным же образом проводится расчет по графику в координатах  $\Delta S/\gamma$ ,  $\lg C$ . Здесь поправка на смещение

$$\delta = \Delta S_{\text{эт}}/\gamma - \Delta S_{\text{эт}}^0/\gamma^0$$

и приведенный аналитический сигнал

$$\Delta S_x^0/\gamma^0 = \Delta S_x/\gamma - \delta. \quad (\text{III-4})$$

Вычисление значений  $\lg C_x$  выполняется аналогично описанному выше.

*Аналитический метод расчета.* 1. При работе по графику  $\Delta S$ ,  $\lg C$  прежде всего необходимо вычислить угловой коэффициент прямой для основной пластинки. Этот коэффициент  $B = \gamma b$  наиболее точно определяется методом наименьших квадратов (см. с. 110).

2. Уравнения прямолинейных графиков, связывающие разности почернений  $\Delta S$  с концентрациями определяемого элемента в пробе  $C_x$  и эталоне  $C_{\text{эт}}$ , имеют вид

$$\Delta S_x = B \lg C_x + A; \quad \Delta S_{\text{эт}} = B \lg C_{\text{эт}} + A.$$

Подставляя эти уравнения в выражение (III-1), получаем окончательную расчетную формулу:

$$\lg C_x = (K/B) (\Delta S_x - \Delta S_{э\tau}) + \lg C_{э\tau}. \quad (\text{III-5})$$

Этой формулой пользуются для определения  $C_x$  по измеренным значениям  $K$ ,  $\Delta S_x$  и  $\Delta S_{э\tau}$ . При анализе большого числа производственных проб целесообразно разработать простую программу расчета  $C_x$  на одной из малых ЭВМ.

Для аналитических графиков в координатах  $\lg R$ ,  $\lg C$  из выражения (III-3) выводится расчетная формула:

$$\lg C_x = (1/b) (\lg R_x - \Delta \lg R_{э\tau}) + \lg C_{э\tau}. \quad (\text{III-6})$$

Аналогично для графиков в координатах  $\Delta S/\gamma$ ,  $\lg C$  из выражения (III-4) получаем формулу

$$\lg C_x = (1/B) (\Delta S_x/\gamma - \delta) + \lg C_{э\tau}.$$

Метод расчетных графиков. Этот метод, разработанный И. С. Фишманом [37], — дальнейшее развитие метода контрольного эталона. Если можно рассчитать угловой коэффициент аналитического графика, то для построения этого графика вообще не требуется применять комплект эталонов, а вполне достаточно иметь один контрольный эталон. Естественно, что при этом должны быть созданы условия, воспроизводящие во времени постоянство углового коэффициента  $B$  графика. В общем случае значение  $B$  определяется не только величиной  $\gamma b$ , но и наложением фона и степенью разбавления основы (см. с. 43). Суть расчетов заключается в учете всех этих факторов.

Наиболее удобными объектами анализа для использования метода расчетных графиков являются металлические сплавы. Потребность в МПГ с ограниченным числом эталонов особенно велика сейчас, когда производство новых стандартных образцов отстает от ежегодно появляющегося большого числа и номенклатуры сплавов. Во многих случаях (исследование состава проволок, тонких листов, трубок, образцов малых размеров) анализ затруднителен даже при наличии стандартных образцов необходимого состава. В работе [37] указано на возможность использования расчетных графиков при анализе порошковых проб, т. е. и для геологических объектов.

Для расчета углового коэффициента  $B$  используется выражение

$$B = \gamma b k \beta = \gamma b (1 - 10^{-\Delta S^*/\gamma}) [100/(100 - C)]. \quad (\text{III-7})$$

Два последних множителя в скобках учитывают изменение наклона под действием наложения фона ( $k$ ) и разбавления основы ( $\beta$ ) при больших значениях определяемой концентрации  $C$ .

Практическое использование метода в условиях серийных производственных определений сводится к следующим этапам.

1. Изготовление контрольного эталона и его анализ.

2. Отработка режима испарения и возбуждения пробы, при котором обеспечивается регулярное поступление вещества в разряд.

3. Определение значения коэффициента  $b$  уравнения Ломакина—Шайбе представляет наибольшую трудность. Для аналитических линий некоторых элементов в сталях, медных, никелевых и алюминиевых сплавах значения  $b$  приведены в табл. 11 монографии [37]. Для линий, отсутствующих в таблице, значения  $b$  можно определить по методике, описанной в этой монографии.

4. Множитель  $k$  находят по основным спектрограммам, на которых фотографируются по три спектра контрольного эталона через трехступенчатый ослабитель и спектр того же эталона через девятиступенчатый ослабитель для построения ХК и определения фактора контрастности  $\gamma$ . Количество таких спектрограмм — не менее трех. По результатам фотометрирования спектрограмм определяют значения  $\Delta S^* = S_{\text{п+ф}} - S_{\text{ф}}$ . В случае, если почернения фона находятся в области недодержек, проводится графическое преобразование почернений (см. с. 26). По трем полученным значениям  $\Delta S^*$  находят среднее значение множителя

$$k = (1 - 10^{-\Delta S^*/\gamma}).$$

С этих же спектрограмм снимают значения  $\Delta S$ , определяющие переводной множитель в формуле (1-14).

5. По вычисленному согласно формуле (III-7) значению угла  $\alpha = \text{arctg } B$  через точку  $(\Delta S_{\text{эт}}^0, \lg C_{\text{эт}}^0)$  строят аналитический график. На ось  $\lg C$  наносят значения концентраций (или график строят на полулогарифмической бумаге). Составляют таблицы  $(\Delta S, C)$ , принимая  $\Delta S_{\text{эт}} = 0$  для основной пластинки.

6. Дальнейший анализ проводят, как и по методу контрольного эталона, т. е. измеряют разности почернений аналитической пары в спектрах проб и контрольного эталона, приводят с помощью переводного множителя разность  $\Delta S_x$  к основной пластинке. Приведенное значение  $\Delta S_x^0$  будет положительным при  $C_x > C_{\text{эт}}^0$  и отрицательным при  $C_x < C_{\text{эт}}^0$ . Полученному значению  $\Delta S_x^0$  в таблице  $(\Delta S, C)$  соответствует концентрация  $C_x$ , которая и является результатом анализа.

Метод расчетных графиков, как и другие МПГ, значительно сокращает трудоемкость анализа. Метод рекомендуется при анализе большого числа однотипных проб (например, при контроле марок сплавов). Выбор контрольного эталона должен удовлетворять условию максимального приближения к составу анализируемых проб. В узких границах концентраций вблизи концентрации  $C_{\text{эт}}^0$  метод расчетных графиков по точности не отличается от МТЭ. Метод рекомендуется применять при малых значениях разностей  $\Delta S_x^0$  в анализируемых пробах.

### § III-3. Методы постоянного графика с использованием нулевых эталонов

Метод одного нулевого эталона. Так как положение точки ( $\Delta S=0$ ,  $\lg C_0$ ) аналитического графика не зависит от свойств фотоматериала, эта точка может быть использована в качестве одного из эталонов при построении графика (так называемый *нулевой эталон*). Это свойство точки ( $0$ ,  $\lg C_0$ ) было отмечено еще в 1930 г. [47], однако практическое его использование в методах количественного спектрального анализа стало возможным после детальных исследований В. К. Прокофьева и других советских спектроскопистов.

Поскольку изменение фактора контрастности не сказывается на положении нулевой точки, такие изменения приведут лишь к вращению графика вокруг нее. Сущность методов постоянного графика с применением нулевых эталонов заключается в изыскании таких способов учета свойств фотоматериала, которые позволили бы сократить число применяемых эталонов на каждой из рабочих спектрограмм минимум до одного. Такой учет может быть сделан как графическим, так и чисто расчетным путем.

Если на каждой рабочей пластинке фотографировать один эталон с концентрацией  $C_m$ , то прямолинейный график можно построить только по двум точкам ( $0$ ,  $\lg C_0$ ) и ( $\Delta S_m$ ,  $\lg C_m$ ). Вторая точка корректирует положение графика при изменениях фактора  $\gamma$  (рис. III-3).

В методе одного нулевого эталона [3] в качестве второй точки, определяющей положение аналитического графика, используется не эталон, а некоторая фиктивная концентрация примеси  $C_m$ , которой соответствует стабильная относительная интенсивность  $R_m$  (например, разность пропусканий двух ступенек ослабителя). Одному и тому же логарифму относительной интенсивности  $\lg R_m$  будут соответствовать на спектрограммах различные значения  $\Delta S_m$ . Выбрав две ступеньки ослабления на одной из линий аналитической пары, образуют из них разность почернений  $\Delta S_m$  и тщательно определяют по графику на основной пластинке соответствующее ей значение  $\lg C_m$ .

Таким образом, работа по методу одного нулевого эталона сводится к следующим операциям.

1. По тщательно отстроеным графикам на 3—5 пластинках, выполненных по возможности за продолжительный отрезок времени, определяют значение  $\lg C_0$ , соответствующее точке пересечения графика с ординатой  $\Delta S=0$ , как это показано на рис. III-3. Среднее арифметическое значение  $\lg C_0$  по всем пластинкам используют в качестве абсциссы нулевой точки.

2. Значение  $\lg C_m$  находят аналогичным образом, но с той разницей, что эта условная концентрация определяется только на одной из пластинок, на которых сфотографированы спектры эталонов, т. е. при каком-нибудь одном значении фактора  $\gamma_0$ . Поэтому для определения  $\lg C_m$  на этой пластинке необходимо ис-

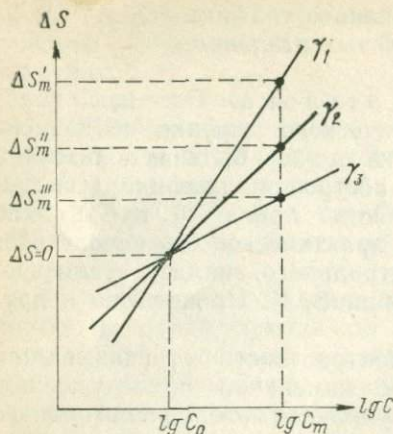


Рис. III-3. Изменение положения аналитического графика при различных значениях фактора контрастности ( $\gamma_1 > \gamma_2 > \gamma_3$ ).

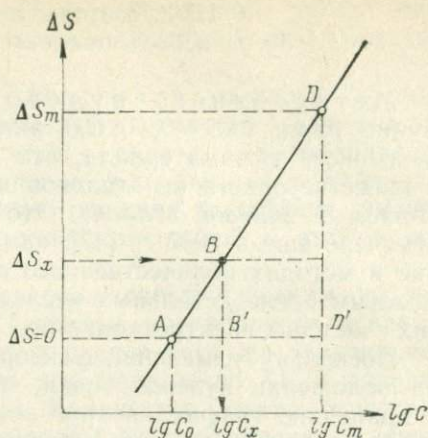


Рис. III-4. Определение концентрации по методу одного нулевого эталона.

пользовать максимальное количество параллельных спектров. Это легко сделать, измерив в спектрах проб и эталонов все возможные пары ступенек, образующие разность  $\Delta S_m^0$ .

3. На рабочей пластинке измеряют разности почернений  $\Delta S_m$  и  $\Delta S_x$ , а затем проводят аналитический график по двум точкам  $(0, \lg C_0)$  и  $(\Delta S_m, \lg C_m)$ .

4. Входя со значением  $\Delta S_x$  в этот график, снимают значение  $\lg C_x$ , как это показано на рис. III-4.

Расчеты в методе одного нулевого эталона проводятся по формуле

$$\lg C_x = \lg C_0 + (\lg C_m - \lg C_0) \Delta S_x / \Delta S_m. \quad (\text{III-8})$$

Метод трех спектральных линий. В основу этого метода положена формула (III-8). Можно предположить, что существуют такие две концентрации  $M$  и  $N$ , при которых почернение линии определяемого элемента  $S_x$  равно почернениям двух линий элемента сравнения  $S_M$  и  $S_N$  (или, что равносильно, интенсивность  $I_x$  равна интенсивностям линий сравнения  $I_1^0$  и  $I_2^0$ ).

Тогда исходя из основного уравнения можно написать

$$\begin{aligned} \Delta S' &= S_x - S_M = \gamma (b \lg C_x + \lg A'); \\ \Delta S'' &= S_x - S_N = \gamma (b \lg C_x + \lg A''), \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

откуда при условиях  $\Delta S_M = 0$  и  $\Delta S_N = 0$  имеем

$$\begin{aligned} \gamma (b \lg M + \lg A') &= 0 \text{ и } \lg A' = -b \lg M; \\ \gamma (b \lg N + \lg A'') &= 0 \text{ и } \lg A'' = -b \lg N. \end{aligned}$$

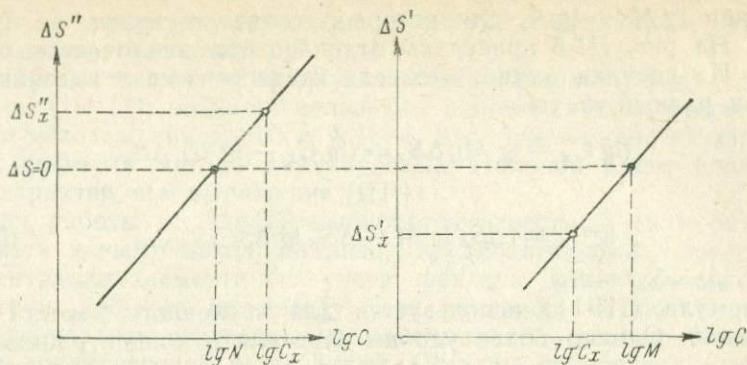


Рис. III-5. Определение концентрации по нулевым эталонам с использованием двух аналитических графиков.

Если полагать, что наклоны аналитических графиков  $(\Delta S', \lg C)$  и  $(\Delta S'', \lg C)$  равны, то после простых преобразований получаем

$$\lg C_x = \lg M + (\lg M - \lg N) \Delta S' / \Delta S_{MN} \quad (\text{III-10a})$$

или

$$\lg C_x = \lg N + (\lg M - \lg N) \Delta S'' / \Delta S_{MN}, \quad (\text{III-10б})$$

где  $\Delta S_{MN} = S_M - S_N$ .

Поскольку разность  $\lg M - \lg N$  является постоянной, для определения концентрации на любой из рабочих пластинок достаточно измерить три почернения  $S_x$ ,  $S_M$  и  $S_N$ . Значения логарифмов  $\lg M$  и  $\lg N$  находят по нескольким пластинкам со спектрами эталонов методом, аналогичным определению логарифма нулевой концентрации (см. с. 57).

Описанный метод требует строгого соблюдения условий гомологичности для всех трех спектральных линий. Определение концентраций, так же как и при расчете по методу контрольного эталона, удобно проводить на ЭВМ.

Метод гомологических пар [12]. При работе по методу трех линий пользуются только одной из расчетных формул — либо (III-10a), либо (III-10б). В то же время для определения значений  $\lg M$  и  $\lg N$  требуется построить два аналитических графика в координатах  $\Delta S'_x, \lg C$  и  $\Delta S''_x, \lg C$  (рис. III-5). В методах постоянного графика также пользуются двумя графиками для повышения точности определения. Возможен как графический, так и аналитический метод расчета с использованием двух графиков. При этом для определения концентрации требуется измерить те же три почернения, что и в методе трех линий. Обозначив разности почернений линии примеси и двух линий элемента сравнения через  $\Delta S'_x = S_x - S_M$  и  $\Delta S''_x = S_x - S_N$ , найдем для графиков, построенных по этим аналитическим сигналам,

значения  $\lg M$  и  $\lg N$ , для которых соответствующие  $\Delta S$  равны нулю. На рис. III-5 приведены отдельно оба аналитических графика. Из рисунка видно, что если графики имеют одинаковый наклон, равный  $\gamma b$ , то

$$(\lg C_x - \lg M) / \Delta S'_x = (\lg C_x - \lg N) / \Delta S''_x$$

или

$$\lg C_x = (\Delta S''_x \lg M - \Delta S'_x \lg N) / \Delta S_{MN}, \quad (\text{III-11})$$

где  $\Delta S_{MN} = S_M - S_N$ .

Формула (III-11) используется для численного расчета концентраций. Однако более удобно определять концентрацию графически. Для этого против средних значений  $\overline{\lg M}$  и  $\overline{\lg N}$ , полученных по нескольким эталонным пластинкам, откладывают значения  $\Delta S'_x$  и  $\Delta S''_x$ , измеренные в спектре анализируемой пробы. Точка пересечения графика, проходящего через точки  $(\Delta S'_x, \lg M)$  и  $(\Delta S''_x, \lg N)$ , с ординатой  $\Delta S = 0$  соответствует значению  $\lg C_x$ , что легко выводится из геометрических построений.

Описанный метод носит название метода гомологических пар, так как условие гомологичности всех трех аналитических линий принципиально необходимо для его выполнения. Только в этом случае графики, построенные для обеих разностей почернений, будут иметь одинаковый наклон. Метод гомологических пар не зависит от свойств фотопластины, так как концентрации  $\lg M$  и  $\lg N$ , по которым градуируется этот метод, определяются при условии равенства нулю разностей почернений  $\Delta S'_x$  и  $\Delta S''_x$ .

Метод трех линий, так же как метод гомологических пар, имеет тот существенный недостаток, что даже в богатом линиями спектре основы или внутреннего стандарта невозможно найти две линии, которые были бы гомологичны с линией определяемого элемента, но имели бы при этом существенно разные интенсивности. Тем более сложным является применение всех этих методов для анализа образцов, спектры которых бедны линиями или имеют в нужном спектральном интервале лишь одну достаточно гомологичную линию сравнения. Это снижает точность приведенных в этом параграфе методов даже в том случае, когда концентрации  $M$  и  $N$  близки между собой, а определяемая концентрация лежит в интервале между ними.

#### § III-4. Метод двух нулевых эталонов (МДНЭ)

Методы трех линий и гомологических пар можно значительно упростить, а также повысить их точность, используя вместо двух линий элемента сравнения две ступеньки ослабления на одной из линий этого элемента. Возможности такой модификации становятся еще шире, если к тому же сравнивать две сту-

пеньки на линии определяемого элемента с какой-либо ступенькой на линии сравнения [23].

Конечная расчетная формула метода сходна по виду с выражением (III-11), но имеет целый ряд ценных качеств, отсутствующих в методах, описанных в § III-3. Как будет видно из дальнейшего, формула метода двух нулевых эталонов имеет более общий характер, чем выражение (III-11).

Для работы по МДНЭ выбирается известный (или разрабатывается новый) метод анализа, предполагающий определение концентрации элемента без учета фактора контрастности фотопластинки, обычно по методу трех эталонов. Особое внимание следует уделить исследованию максимальной степени гомологичности аналитической пары линий. Спектры эталонов и проб фотографируют через ступенчатый ослабитель. Если обозначить через  $S_m$  и  $S_n$  плотности почернений двух каких-либо ступенек ослабителя на линии элемента сравнения, имеющей интенсивность  $I_0$ , и через  $S_r$  и  $S_k$  плотности почернений ступенек ослабителя на линии определяемого элемента, имеющей интенсивность  $I$ , то выражения для указанных двух пар почернений имеют вид

$$\left. \begin{aligned} S_r &= \gamma \lg I + \gamma \lg r - \gamma j; \\ S_k &= \gamma \lg I + \gamma \lg k - \gamma j; \\ S_m &= \gamma \lg I_0 + \gamma \lg m - \gamma j; \\ S_n &= \gamma \lg I_0 + \gamma \lg n - \gamma j. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-12})$$

где  $r, k, m$  и  $n$  — соответствующие пропускаемости ступенек ослабителя;  $\gamma$  — коэффициент контрастности фотопластинки;  $\gamma j$  — инерция фотопластинки.

Легко вывести расчетную формулу для МДНЭ, внешне сходную с (III-11). Обозначим  $\Delta S_M = S_r - S_m$  и  $\Delta S_N = S_k - S_n$ . Пусть  $\Delta S_M = 0$  при  $\lg C_x = \lg M$ , а  $\Delta S_N = 0$  при  $\lg C_x = \lg N$ , тогда формула принимает вид

$$\lg C_x = (\Delta S_M \lg N - \Delta S_N \lg M) / (\Delta S_M - \Delta S_N) \quad (\text{III-13})$$

или

$$C_x = 10^{(\Delta S_M \lg N - \Delta S_N \lg M) / (\Delta S_M - \Delta S_N)}. \quad (\text{III-13a})$$

В прил. 12 приводится программа расчетов концентрации  $C_x$  для программируемых микрокалькуляторов.

Из выражения (III-13) следует, например, что  $\lg M$  и  $\lg N$  — жестко закрепленные точки аналитического графика, не зависящего от свойств фотопластинки, так как соответствующие этим точкам разности плотностей почернений  $\Delta S_M$  и  $\Delta S_N$  равны нулю. Формула (III-13) не зависит от выбора рабочих пар ступенек ослабителя. Таким образом, можно применять (в пределах прямолинейного участка характеристической кривой фотоматериала) комбинации любых разных пар ступенек  $r, k$  на линии примеси

с различными ступеньками на линии стандарта. Часто встречаются случаи, когда пропускания обеих ступенек одной из выбранных пар равны между собой ( $r=m$  или  $k=n$ ). Метод позволяет работать только с одной линией сравнения, что существенно облегчает выбор условий максимальной гомологичности обеих линий.

Для определения концентраций  $M$  и  $N$  (или *граничных концентраций*, поскольку они лежат на краях интервала, внутри которого концентрация примеси в пробе определяется с наибольшей точностью) спектры 3—5 эталонов фотографируют через ступенчатый ослабитель (чаще всего трехступенчатый). Содержания определяемого элемента в эталонах должны охватывать весь рабочий интервал возможных концентраций. Для большего усреднения результатов градуировки метода эталоны фотографируются трехкратно или пятикратно не менее чем на пяти фотопластинках, снятых в разное время. В спектрах эталонов выбирают такие пары ступенек на линиях примеси и внутреннего стандарта, которые близки по почернениям на краях рабочего интервала концентраций (при этом маловероятно, что соответствующие разности плотностей почернений  $\Delta S_M$  и  $\Delta S_N$  окажутся в точности равными нулю).

После фотометрирования строят два вспомогательных аналитических графика в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$  для выбранных пар ступенек. Точки пересечения графиков с ординатой  $\Delta S=0$  соответствуют двум логарифмам граничных концентраций  $\lg M$  и  $\lg N$ , которые усредняются затем по всем пластинкам.

При выполнении анализов спектры эталонов больше не фотографируют, а измеренные в спектрах проб значения разностей плотностей почернений  $\Delta S_M$  и  $\Delta S_N$  выбранных пар ступенек откладывают на графике против соответствующих средних значений  $\lg M$  и  $\lg N$ . Графическое определение концентрации показано на рис. III-6. Логарифм определяемой концентрации  $\lg C_x$  находится в точке пересечения прямой  $AB$  с осью логарифмов концентрации, т. е. при  $\Delta S=0$ . Действительно, формулу метода можно получить из рис. III-5, решая уравнение прямой, проходящей через две точки:  $(\Delta S_M, \lg M)$  и  $(\Delta S_N, \lg N)$ . Элементарные геометрические построения приводят к формуле (III-13).

Точки  $(\Delta S_M, \lg M)$  и  $(\Delta S_N, \lg N)$  представляют собой два эталона, по которым можно построить постоянный график для каждой новой фотопластинки. Поэтому разработанный метод расчета постоянного графика и был назван автором методом двух нулевых эталонов.

Разности почернений  $\Delta S_M$  и  $\Delta S_N$  в формуле (III-13) могут иметь разные знаки. Для определенности будем всегда полагать, что  $M > N$  ( $\lg M > \lg N$ ). Так как для малых концентраций применяются ступеньки с большим пропусканием, чем для высоких концентраций, то обычно относительное значение разности  $\Delta S_N$  всегда больше  $\Delta S_M$  (т. е. постоянный график имеет отрицательный наклон).

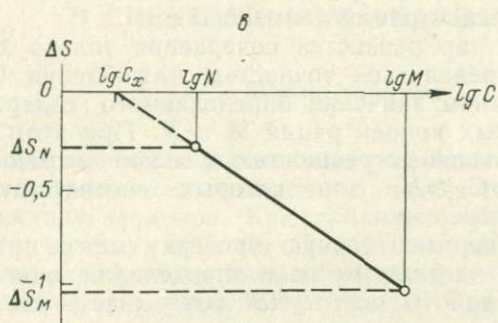
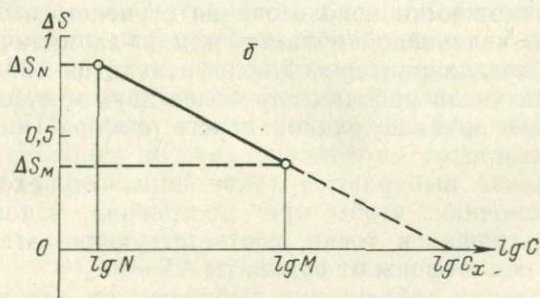
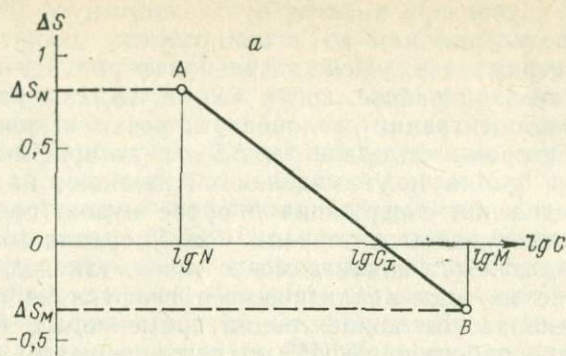


Рис. III-6. Определение концентраций по методу двух нулевых эталонов. Значения  $\Delta S_M$  и  $\Delta S_N$ : *a* — имеют разные знаки, *б* — положительные, *в* — отрицательные.

Возможны три случая расчета концентрации по методу двух нулевых эталонов, изображенные на рис. III-6. Когда  $\Delta S_M$  и  $\Delta S_N$  имеют одинаковые знаки, значение  $\lg C_x$  приходится экстраполировать, продолжая постоянный график до пересечения с осью логарифмов концентраций. Когда же разности почернений рабочих пар имеют разные знаки, значение определяемой концентрации лежит между значениями граничных. Легко заметить, что

в последнем случае при анализе будет достигнута максимальная точность определения или во всяком случае значительно большая, чем в первых двух. Действительно, из рис. III-6, *a* следует, что при правильной работе, когда  $\Delta S_M$  и  $\Delta S_N$  выбраны так, что в интервале концентраций эталонов эти разности почернений лежат по обе стороны от ординаты  $\Delta S=0$ , логарифмы граничных концентраций  $\lg M$  и  $\lg N$  вычисляются наиболее надежно. Если же при определении содержания в пробе нужно проводить экстраполяцию за пределы интервала между граничными концентрациями, то результат анализа менее точен, так как в этих случаях постоянство хода аналитического графика не всегда обеспечивается диапазоном концентраций применяемых эталонов.

Обычно при работе по МДНЭ с трехступенчатым ослабителем число рабочих неодинаковых пар ступенек бывает не более четырех из-за невозможности использования ступенек, почернения которых лежат в нелинейной области, или из-за наличия сильного фона, что особенно характерно для ступеньки со 100 %-ным пропуском. Для числа рабочих пар более двух можно рекомендовать следующие правила рационального выбора аналитических ступенек  $r$ ,  $k$ ,  $m$  и  $n$ .

1. Для анализа выбираются такие пары ступенек на линии примеси и сравнения, чтобы при построении вспомогательных аналитических графиков точки, соответствующие эталонам, располагались по обе стороны от ординаты  $\Delta S=0$ .

2. Из нескольких рабочих пар выбирают те, для которых:

а) значения  $\Delta S_M - \Delta S_N = \gamma \lg [rn/(mk)]$  максимальны;

б) погрешность при определении соответствующих логарифмов граничных концентраций наименьшая.

Если рабочих пар разностей почернения только две, точность метода будет определяться точностью нахождения  $\lg M$  и  $\lg N$ , а также положением значения определяемого содержания относительно граничных концентраций  $M$  и  $N$ . При этом расчет проводится с наименьшей погрешностью для концентраций, лежащих в пределах  $M \geq C_x \geq N$ , для которых соответствующие  $\Delta S_M$  и  $\Delta S_N$  имеют разные знаки.

Основную экспериментальную проверку метод прошел в процессе разработки частных методов определений, описанных в работе [26]. Опыт работы по МДНЭ показывает, что, во-первых, значения логарифмов граничных концентраций мало изменяются во времени; во-вторых, для достаточно гомологичных линий погрешность определения концентрации (включая временную) не превышает погрешности метода трех эталонов или меньше ее. Как показано в работе [26], для граничных концентраций получаются практически одинаковые значения логарифмов, даже если вспомогательные графики строились по спектрам эталонов, сфотографированным на разных типах фотоматериалов (СП-1 и СП-2) и на двух различных приборах (ИСП-28 и ДФС-8). Иными словами, по постоянным графикам, построенным на основании спектрограмм, зарегистрированных на одном спектральном приборе,

можно проводить расчет концентраций в спектрах, сфотографированных на другом приборе (но в тех же условиях возбуждения, т. е. с теми же источником возбуждения и ослабителем).

При спектральном анализе руд и минералов методы постоянного графика применяются не так часто, как, например, в металлургии. Однако, как показывают исследования, определения никеля в силикатных породах и олова в оловянных рудах, выполненные по постоянным графикам, проводятся с точностью, не уступающей точности МТЭ. Статистические исследования показали, что при оптимально выбранных условиях анализа и при использовании достаточно большого статистического материала (постоянный график строится по результатам 10—20 спектрограмм) результаты анализа по постоянному графику не отличаются от результатов, полученных по индивидуальным графикам. При этом экономятся пятая часть площади фотопластины и пятая часть времени, затрачиваемого на съемку эталонов, а также почти половина времени, затрачиваемого на расчеты. Таким образом, и при определениях, связанных с исследованием минерального сырья, МПГ могут с успехом применяться для объектов, достаточно стабильных по своему валовому составу на протяжении всего периода определений.

#### ГЛАВА IV

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

#### § IV-1. Метод добавок

Систематические погрешности спектрального анализа во многих случаях объясняются несоответствием состава анализируемых проб составу эталонов. Как правило, добиться полного соответствия не удастся, хотя бы по той простой причине, что интервал концентраций определяемых элементов в эталонах обычно шире содержаний этих элементов в пробах. Различия между пробами и эталонами по технологии их изготовления, кристаллической структуре, способам обработки и пробоотбора также приводят к систематическому смещению графиков, т. е. к погрешностям при анализе.

В спектроаналитической практике применяются следующие пути преодоления несоответствия состава проб и эталонов.

1. Разбавление пробы и эталона буфером, снижающим влияние состава.

2. Химическая обработка с целью перевода вещества пробы и эталонов в единую химическую форму (растворение, спекание, прокаливание нитратов для получения оксидов и т. п.).

3. Физические методы обработки: электронскровой перенос вещества пробы, испарение и отгонка анализируемых примесей или отделение отгонкой основных элементов вещества.

4. Использование многомерных регрессионных методов построения градуировочных характеристик анализа с применением ЭВМ. В работе [15а] приводится один из подобных методов, основанных на учете концентраций элементов, составляющих анализируемый сплав, применительно к атомно-абсорбционному определению компонентов сплава.

5. Использование приемов, в которых основой для эталонов служит вещество самой анализируемой пробы.

Мы остановимся особо именно на последнем из указанных приемов, так как конечный расчет концентрации в этом случае отличается от расчетов, описанных в гл. II и III.

Рассмотрим несколько модификаций *метода добавок*, названного так потому, что при градуировке этого метода в качестве эталонов используются части пробы, в которые введены известные концентрации определяемого элемента — *добавки*. Обычно для работы по методу добавок вещество проб делят на несколько частей. Одна из частей используется для исследования спектра пробы. Добавки же вводят в другие части пробы. Таким образом, и анализируемая проба и эталоны имеют одинаковый валовой состав при условии, если добавка вносится в той же химической форме, в какой примесь находится в исходной пробе. Последнее условие выполнить легче, чем добиться идентичности состава проб и эталонов, не используя для этого вещество самой пробы. При анализе минерального сырья, особенно руд и минералов, изменение валового состава от пробы к пробе встречается особенно часто. Поэтому метод добавок рекомендуется для спектроаналитических определений геологических объектов.

Анализ образцов высокой чистоты часто затрудняется тем, что в основе, на которой изготавливаются эталоны, содержатся определяемые элементы в количествах, сравнимых с присутствующими в пробе. Метод добавок в этом случае позволяет установить такое загрязнение основы. Разумеется, подобное загрязнение можно учесть не только при следовых количествах примеси, но и в общем случае — при любых значениях концентраций.

При введении добавки в пробу содержание определяемого элемента в эталоне, полученном таким образом, остается неизвестным, поскольку неизвестно исходное содержание элемента в пробе  $C_x$ . Это содержание определяется графически или по расчетным формулам. Обозначив концентрации добавок через  $C'_d$ ,  $C''_d$ ,  $C'''_d$ , ..., получим серию эталонов, по которым можно построить аналитическую кривую. Фактическая концентрация примеси в каждом из этих эталонов будет  $C_x + C'_d$ ,  $C_x + C''_d$ , ...,  $C_x + C^{(n)}_d$ . Влияние неизвестной концентрации  $C_x$  в пробе на аналитический график, уравнение которого имеет вид

$$\Delta S = \gamma b \lg (C_x + C_d) + \gamma \lg A, \quad (\text{IV-1})$$

будет заключаться в том, что при условии  $C_x \leq C_d$  прямолинейный график претерпевает искривление, тогда как для добавок, значительно больших  $C_x$ , его ход не должен существенно меняться. Более строгое исследование метода добавок показало, что наклон графика для проб с добавками обычно больше, чем для проб без добавок.

Анализ при  $b=1$ . Несколько проще проявляется влияние концентрации  $C_x$  при анализе следовых количеств примеси. Для малых интенсивностей в начале кривой роста при отсутствии фона справедливо выражение (II-1). Такие малые концентрации определяются графически (рис. IV-1) или аналитически по формуле

$$C_x = [I_x / (I_n - I_x)] C_n, \quad (IV-2)$$

где  $I_x$ ,  $I_n$  и  $C_x$ ,  $C_n$  — интенсивности и концентрации примеси в пробе и  $n$ -й добавке соответственно.

Эта формула легко выводится из рис. IV-1.

Графическое определение малых концентраций проводится следующим образом. По значениям  $I$  и  $R$  строится график. При отсутствии фона этот график должен бы выходить из начала координат, если бы  $C_x=0$ . Однако из-за наличия загрязнения график смещается на расстояние  $\Delta$ , равное  $I_x$  или  $R_x$  в пробе без добавки. Из рис. IV-1 видно, что отрезок, отсекаемый продолжением графика на оси абсцисс слева от начала координат, равен  $C_x$ .

Формула (IV-2) используется при расчетах, когда вещество пробы делится на две части, т. е. когда график строится только по двум точкам, соответствующим значениям интенсивностей без добавки и с одной добавкой. На практике для градуировки применяются две и даже три добавки. Обычно в пробу вводятся концентрации примеси, кратные наименьшей добавке:  $C_d, 2C_d, \dots, nC_d$  ( $n > 1$ ). При двух кратных добавках легко получить следующие расчетные формулы для определения концентрации  $C_x$ :

$$C_x = (nI_1 - I_n) C_d / [(n-1)(I_n - I_x)] \quad (IV-3)$$

или, если в качестве аналитических сигналов используется отношение интенсивностей аналитической пары линий  $R = I_x / I_{cp}$ ,

$$C_x = (nR_1 - R_n) C_d / [(n-1)(R_n - R_x)]. \quad (IV-4)$$

Для часто используемых значений добавок  $C_d$  и  $2C_d$  получим

$$C_x = \frac{2I_1 - I_2}{I_2 - I_x} C_d = \frac{2R_1 - R_2}{R_2 - R_x} C_d. \quad (IV-5)$$

Все приведенные формулы справедливы только при отсутствии наложения фона на линии определяемого элемента. В случае такого наложения прямолинейность аналитического графика нарушается. Поэтому для расчета по линейным формулам (а также и графическим способом) необходим учет фона методами, указанными в § 1-5.

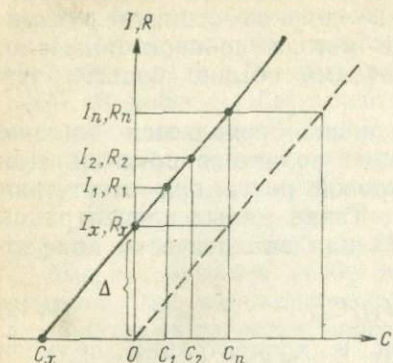


Рис. IV-1. Графическое определение концентрации по методу добавок.

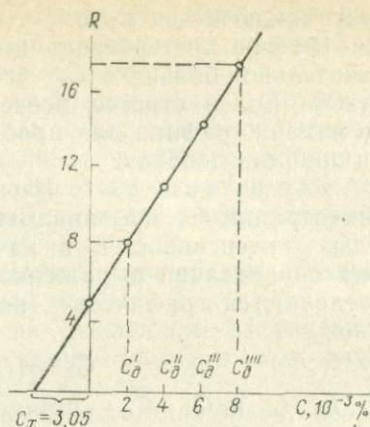


Рис. IV-2. К определению концентрации по методу добавок графическим и аналитическим способами.

Для расчета по графику, построенному по двум аналитическим сигналам — интенсивностям (или значениям  $R$ ) для пробы с двумя добавками  $C_1$  и  $C_2$ , применяется следующая формула:

$$C_x = (I_1 C_2 - I_2 C_1) / (I_2 - I_1), \quad (IV-6)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности, соответствующие пробам с добавками  $C_1$  и  $C_2$  соответственно ( $C_1 < C_2$ ).

На рис. IV-2 приведен график, иллюстрирующий графический и аналитический способы расчета по методу добавок. При  $R_1 = 8,0$  и  $R_2 = 17,5$  для концентраций добавок  $C_d^I = 2 \cdot 10^{-3}$  и  $C_d^{II} = 8 \cdot 10^{-3} \%$  согласно формуле (IV-6) получим

$$C_x = \frac{(8 \cdot 8 - 17,5 \cdot 2) \cdot 10^{-3}}{17,5 - 8} = 3,05 \cdot 10^{-3} \%$$

Этот же результат получается при определении концентрации по отрезку, отсекаемому на оси концентраций аналитическим графиком, проведенным через точку  $R_x = 4,8$ .

Наиболее целесообразно вводить одну или две добавки. Однако при заметном статистическом разбросе количество добавок можно увеличить, а наиболее вероятное положение графика определить по методу наименьших квадратов (см. с. 110).

При работе по методу добавок возникает вопрос о самой концентрации добавки. Если  $C_d \ll C_x$ , то изменения интенсивностей (почернений) в пробах с добавкой очень малы по сравнению с интенсивностями в чистой пробе, поэтому метод становится малочувствительным. Если же  $C_d / C_x \approx 100$ , погрешность спектрального определения соизмерима с исходной концентрацией  $C_x$ . Отсюда следует практический вывод: необходимо применять кон-

центрации добавок, близкие к определяемой концентрации. Как показано в работе [49], относительная погрешность определения по методу добавок становится минимальной в интервале  $3 \leq C_d/C_x \leq 15$ . Этот вывод сохраняется для любого значения показателя  $b$  уравнения Ломакина—Шайбе. Для слабых линий, у которых  $b=1$ , оптимальное отношение  $C_d/C_x$  равно 3—5.

Аналитик не может установить заранее концентрацию первой добавки, так как не знает, какова концентрация  $C_x$ . Поэтому перед непосредственным проведением количественного определения содержания по методу добавок следует предварительно произвести приближенный полуколичественный анализ исследуемых проб. При серийных производственных определениях можно легко с помощью спектропроектора сравнить спектры проб и эталонов, полученных путем добавок различных количеств определяемого элемента к одной из проб. Полуколичественную оценку можно выполнить и другими способами (по методу появления и усиления линий или по методу М. М. Клера [11]).

Анализ при  $b \neq 1$ . При работе в области нормальных почернений для достаточно больших концентраций параметр  $b$  уравнения Ломакина—Шайбе уже не равен единице. Поэтому в качестве аналитического сигнала используется  $\Delta S$ . Зависимость  $\Delta S$  от  $\lg C_x$  не является линейной, так как уравнение для аналитического графика имеет вид (IV-1).

В этом случае с успехом можно использовать метод последовательных приближений, который заключается в следующем. Если концентрация элемента в пробе  $C_x$  меньше концентрации первой из добавок  $C_d$ , то для достаточно больших значений последующих добавок  $2C_d$ ,  $3C_d$  или  $4C_d$  экспериментальные точки хорошо укладываются уже на прямолинейный аналитический график. Входя со значением  $\Delta S_x$ , соответствующим разности почернений аналитической пары в пробе без добавки, снимают с графика  $\Delta S$ ,  $\lg C_d$  значение  $C'_x$ , которое будет первым приближением для определяемой концентрации.

Затем проводят учет полученной концентрации в добавках, т. е. строят новый график уже в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg(C_d + C'_x)$ . Опять со значением  $\Delta S_x$  входят в новый график и вычисляют концентрацию  $C''_x$  во втором приближении. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока точка, соответствующая концентрации в пробе без добавки, не будет находиться на прямой вместе со всеми эталонными точками. Это значение и будет являться искомой концентрацией  $C_x$ . Для нахождения конечной концентрации приходится делать 5—8 приближений. Если вещество исследуемой пробы будет и в дальнейшем использоваться в качестве основы для приготовления эталонов, то вносят окончательную поправку на присутствующее в пробе количество примеси, а аналитический график строят в координатах исправленных концентраций, т. е.  $\Delta S$ ,  $\lg(C_{\text{эт}} + C_x)$ . Пример описанного метода последовательных приближений приведен на рис. IV-3 для более общего случая,

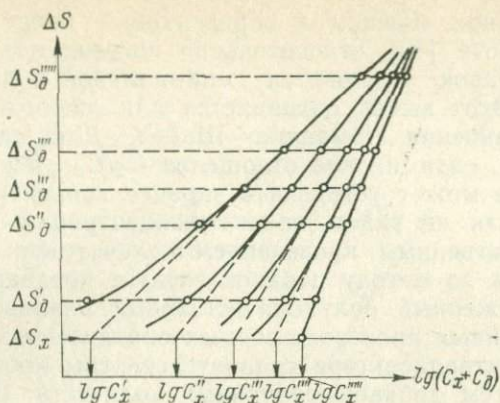


Рис. IV-3. Схема способа последовательных приближений для случая искривления аналитического графика под действием неизвестной концентрации  $C_x$ .  $\Delta S_x, \Delta S'_\theta, \Delta S''_\theta, \dots$  — разности почернений аналитической пары линий для пробы без добавок и с добавками.

когда под действием концентрации  $C_x$  происходит искривление графика.

Если концентрациям  $C_x, C_1 = C_x + C_d$  и  $C_2 = C_x + 2C_d$  соответствуют логарифмы относительных интенсивностей аналитической пары линий  $\lg R_x, \lg R_1$  и  $\lg R_2$ , то при условии  $b=1$  имеем

$$\lg R_1 / \lg R_x = \lg C_1 / \lg C_x; \quad \lg R_2 / \lg R_x = \lg C_2 / \lg C_x$$

или

$$R_1 / R_x = (C_x + C_d) / C_x; \quad R_2 / R_x = (C_x + 2C_d) / C_x.$$

Последние выражения сходны с формулой (IV-2); из них легко рассчитывается концентрация  $C_x$ .

Если  $b \neq 1$ , при расчете используются две добавки вместо одной:

$$\frac{\lg (R_2 / R_x)}{\lg (R_1 / R_x)} = \frac{\lg (C_2 / C_x)}{\lg (C_1 / C_x)}. \quad (IV-7)$$

Это уравнение также решается табулированием отношения  $\lg [(C_2 / C_x) / (C_1 / C_x)]$  в зависимости от фиксированных значений добавок  $C_1$  и  $C_2$  и переменной концентрации  $C_x$ .

Другие модификации метода добавок не представляют особого интереса, так как они связаны с уже приведенными формулами и основаны либо на графических расчетах, либо на табуляции.

Практический интерес представляют методы добавок, использующие в качестве аналитических сигналов  $\lg (I_\lambda / I_\phi)$ . Наиболее полно влияние фона и загрязнений в основе, на которой изготавливаются эталоны, исследовано Л. Н. Филимоновым [36]. Для частного случая нормальных почернений, если известен фактор

контрастности  $\gamma$ , можно в качестве аналитических сигналов использовать не  $\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}})$ , а отношение  $\Delta S^*/\gamma$ .

Если на аналитическую линию определяемого элемента накладывается фон, то интенсивность линии  $I_{\text{л}}$ , соответствующая концентрации  $C_{\text{д}}$ , равна

$$I_{\text{л}} = (I_{\text{л}} + I_{\text{x}} + I_{\text{ф}}) - (I_{\text{x}} + I_{\text{ф}}),$$

где  $I_{\text{ф}}$  и  $I_{\text{x}}$  — интенсивность фона и излучения, вызываемого загрязнением, присутствующим в пробе.

Приведенное выражение справедливо для прямолинейных аналитических графиков, построенных в координатах  $I_{\text{л}}$ ,  $C$ . Для более высоких значений концентраций и нормальных почернений фона, когда линейным становится уже график в координатах  $\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}})$ ,  $\lg C$ , справедливы соотношения

$$\lg(I_{\text{л}+\text{x}+\text{ф}}/I_{\text{ф}}) = \Delta S^*/\gamma$$

или

$$I_{\text{л}+\text{x}+\text{ф}}/I_{\text{ф}} = 10^{\Delta S^*/\gamma};$$

$$\lg(I_{\text{x}+\text{ф}}/I_{\text{ф}}) = \Delta S_{\text{x}}^*/\gamma \text{ или } I_{\text{x}+\text{ф}}/I_{\text{ф}} = 10^{\Delta S_{\text{x}}^*/\gamma},$$

где  $\Delta S^* = S_{\text{л}+\text{x}+\text{ф}} - S_{\text{ф}}$ ;  $\Delta S_{\text{x}}^* = S_{\text{x}+\text{ф}} - S_{\text{ф}}$ .

Фактическое содержание примеси в эталонах, приготовленных в виде добавок к загрязненной основе, определяется следующим образом. На пластинке фотографируются спектры чистой пробы и пробы с добавками. Аналитические сигналы  $\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}})$  для построения графика находят из выражения

$$\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}) = \lg(I_{\text{л}+\text{x}+\text{ф}}/I_{\text{ф}} - I_{\text{x}+\text{ф}}/I_{\text{ф}}) = \lg(10^{\Delta S^*/\gamma} - 10^{\Delta S_{\text{x}}^*/\gamma}), \quad (\text{IV-8})$$

где  $\Delta S^*/\gamma$  вычисляется для каждой из добавок.

По полученным сигналам  $\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}})$  строится график, из которого можно установить фактические содержания определяемого элемента в частях пробы с добавками. Для этого со значениями сигналов  $[\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}})]'$ , найденными по формуле

$$\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}})' = \lg(10^{\Delta S^*/\gamma} - 1),$$

входят в прежний аналитический график и определяют концентрацию  $C'_{\text{д}}$ . Концентрация загрязнения  $C_{\text{x}}$ , очевидно, равна  $C'_{\text{д}} - C_{\text{д}}$ , где  $C_{\text{д}}$  — концентрация добавки. Естественно, что  $C_{\text{x}}$  определяется как среднее по всем эталонам (добавкам). Указанный метод определения наиболее интересен практически для учета загрязнений основы в комплекте эталонов, состоящем из достаточно большого их числа. Из рассмотренного метода следует, что для определения неизвестной концентрации в какой-либо пробе по графикам, построенным согласно выражению (IV-8), совершенно необязательно знать концентрацию  $C_{\text{x}}$ . Если разность

почернений для пробы равна  $\Delta S_{\text{пр}}^* = S_{\text{пр}+\phi} - S_{\phi}$ , то входя в аналитический график со значением

$$\lg (I_{\lambda}/I_{\phi})_{\text{пр}} = \lg (I_{\text{пр}+\phi}/I_{\phi} - 1) = \lg (10^{\Delta S_{\text{пр}}^*/\gamma} - 1),$$

находят  $\lg C_{\text{пр}}$ , соответствующий содержанию примеси в пробе.

Все значения  $\lg (I_{\lambda}/I_{\phi})$  определяются по прил. 1, как это описано на с. 28.

#### § IV-2. Использование разностей почернений аналитической пары линий при исследовании некоторых физико-химических процессов

Не всякое количественное исследование, связанное с анализом химического состава вещества, требует знания точных значений концентраций, т. е. градуировки по эталонам. Существует большое число задач, в которых количественной характеристикой исследуемого процесса служит не абсолютная концентрация, а отношение концентраций. Для изучения распределения примесей при кристаллизации или диффузии в твердых телах вполне достаточно знать относительное содержание примеси в данной части кристалла  $C_g$  по сравнению с первоначально введенным количеством  $C_0$ . Относительная концентрация является основной характеристикой и при сравнительном изучении макро- и микро-неоднородностей на поверхности и в объеме различных материалов с помощью микроспектральных методов анализа. При исследовании поведения какого-либо вещества в ходе многоступенчатого технологического процесса бывает важно выяснить, как при этом меняется концентрация этого вещества относительно первоначально введенного его количества. И здесь измеряемым признаком служит также относительная концентрация.

В подавляющем большинстве случаев для фотографической регистрации спектров в области нормальных почернений выполняются основные условия линейной зависимости логарифма концентрации примеси  $C$  от разности почернений аналитической пары линий  $\Delta S$ . Отклонения от этой зависимости вследствие изменений состава, структуры пробы, влияния третьих составляющих и т. п. сводятся либо к параллельному смещению графика, либо к изменению угла его наклона. Таким образом, изменение параметров  $\gamma b$  и  $\lg A$  не затрагивает линейного характера зависимости (II-5). Поэтому можно полагать, что с точностью до постоянного множителя концентрация может быть аппроксимирована формулой

$$C^* \approx 10^{\Delta S} \quad (\text{IV-9})$$

или

$$\lg C^* \approx \Delta S. \quad (\text{IV-10})$$

Концентрацию  $C^*$ , определенную согласно условию (IV-9), мы будем называть в дальнейшем *условной*.

Выражение (IV-10) справедливо при выполнении следующих основных условий проведения спектрального анализа.

1. Почернения аналитической пары линий должны лежать в области нормальных почернений (постоянство фактора контрастности).

2. Должны отсутствовать наложения на аналитическую пару линий. Сплошной фон незначителен.

3. Экспериментально со всей тщательностью должно быть проверено основное уравнение (II-5). Такая проверка может быть осуществлена с помощью эталонов, которые получают путем последовательного разбавления чистой от примеси основой какой-либо из исследуемых проб. Знание концентрации определяемого элемента в такой пробе необязательно, однако его содержание должно быть достаточно большим, чтобы после трех-четырех разбавлений эталоны охватывали приблизительно весь интервал исследуемых концентраций. При изготовлении таких эталонов необходимо особенно тщательно контролировать степень их разбавления. Проверка линейности проводится путем построения градуировочного графика в координатах  $\Delta S, \lg m$ , где  $m$  — степень разбавления головного эталона.

Линейность графика  $\Delta S, \lg m$  сохраняется только при условии нормальности почернений, составляющих аналитическую пару. В общем случае, когда почернения разных проб могут находиться в любой из областей ХК, вместо аналитических сигналов  $\Delta S$  можно с успехом использовать сигналы  $\lg R$ . При изучении спектральными методами таких процессов, как кристаллизация или диффузия, аналитик имеет дело и с очень малыми концентрациями, и с очень большими. Поэтому весьма вероятны случаи, когда значение параметра  $b$  уравнения Ломакина—Шайбе не является постоянным. Отклонение  $b$  от единицы для малых концентраций может произойти при разных значениях концентраций для разных примесей. Такая неопределенность приводит к погрешностям.

В отличие от исходной концентрации  $C_0^*$ , вычисляемой согласно формуле (IV-11), часто при изучении процессов кристаллизации используется для сравнения концентрация исследуемой примеси в одной из проб. Неопределенность положения этой концентрации относительно некоторого критического значения  $C_{кр}$ , при котором нарушается условие постоянства параметра  $b$ , также приводит к погрешностям, что позволяет считать в общем случае метод определения условной относительной концентрации оценочным. При постоянном значении  $b$  и при использовании для сравнения средневзвешенного значения концентрации описанные методы дают количественную характеристику изменения относительной концентрации при исследуемом процессе.

4. Концентрационная чувствительность линий анализируемого элемента должна сохраняться во всем интервале исследуемых

концентраций, а сами линии — не испытывать в этом интервале самопоглощения и самообращения.

Для малых содержаний элементов исследовать влияние структуры на результаты определения условных концентраций не обязательно. При изучении макронеоднородностей или процессов диффузии, когда разные части кристаллов могут резко различаться по своему фазовому составу, рекомендуется перед спектральным анализом применять обычные приемы, разрушающие исходную структуру пробы. Растворение пробы, перевод ее составляющих в оксиды, разбавление основой или угольным порошком позволяют полностью устранить влияние структуры.

Так как мы не ограничиваем метод условиями правильности анализа, создание условий линейности является задачей более простой, чем разработка частного количественного метода спектрального анализа. Рекомендуется для такой приближенной оценки концентраций проводить полное испарение малых навесок проб из анода дуги постоянного тока (8—10 А), используя в качестве сравнения линии элемента основы. Гомологичность аналитической пары линий — это желательное, но не обязательное условие такого способа определения содержания примеси.

Линейная зависимость в логарифмическом масштабе аналитического сигнала при спектральном анализе от концентрации особенно удобна для использования фотографических методов при исследовании процессов, в которых наблюдается аналогичная связь концентрации с изучаемым параметром процесса. Наиболее целесообразно с этой точки зрения использование спектрального анализа для вычисления коэффициентов распределения при нормальной и зонной кристаллизации твердых тел [24].

Значения  $\lg(C_g^*/C_0^*)$  при исследовании процессов кристаллизации могут быть вычислены по формуле (IV-10) для условных концентраций.

Если слиток массой  $P$  разрезан на  $n$  частей, имеющих массы  $p_i$ , то исходную концентрацию  $C_0^*$  можно определять как средневзвешенную, а именно:

$$C_0^* = \left( \sum_{i=1}^n p_i C_{gi}^* \right) / P, \quad (\text{IV-11})$$

где  $C_{gi}^*$  определяется по формуле (IV-9).

При таком способе определения  $C^*$  полностью учитывается то количество примеси, которое в процессе кристаллизации распределилось в слитке. Обычно же за  $C_0$  принимают расчетное содержание введенной примеси, в некоторых случаях не совпадающее с истинной средней концентрацией в слитке после кристаллизации. Такими случаями могут быть, например, потери примеси при испарении на холодных частях ампулы или увеличение ее содержания при кристаллизации недостаточно чистых исходных материалов.

Для нормальной направленной кристаллизации зависимость отношения  $C_g/C_0$  от коэффициента распределения  $K$  имеет вид

$$\lg(C_g/C_0) = \lg K + (1 - K) \lg(1 - g), \quad (\text{IV-12})$$

где  $g$  — доля закристаллизованной части слитка.

Необходимое для определения коэффициента распределения выражение  $\lg(C_g^*/C_0^*)$  принимает вид

$$\lg(C_g^*/C_0^*) = \Delta S_g - \lg C_0^*. \quad (\text{IV-13})$$

Процесс определения  $K$ , таким образом, сводится к простому измерению разностей почернений  $\Delta S_g$  в спектрах проб, соответствующих разным частям слитка, и к измерению значений  $g$  для этих частей.

Метод прошел проверку при определении коэффициентов распределения различных примесей в теллуриде висмута и халькогенидах свинца [24]. Отметим, что расхождения между двумя значениями  $K$ , определенными по наклону прямой согласно уравнению (IV-12) и по отрезку на оси ординат, при расчете по разностям почернений  $\Delta S$  меньше, чем для метода с использованием результатов количественного спектрального анализа. Это объясняется, вероятно, отсутствием в приближенном методе дополнительных погрешностей, связанных с построением аналитических графиков.

В качестве другой иллюстрации приведем пример определения коэффициента распределения примеси натрия в слитках теллурида свинца, полученных методом зонного выравнивания во встречных направлениях. Определение истинной концентрации натрия проводилось по количественной методике. Условные же концентрации устанавливали согласно выражению (IV-9) по значениям разностей почернений линии Na 330,2 нм и K 334,4 нм.

Коэффициент распределения вычисляли по формуле

$$K = [(C_0/C_p)(L/l) - L/l + 1]^{-1},$$

где  $C_0$  — исходная концентрация натрия (в нашем случае  $C_0 = 2,5 \cdot 10^{20}$  ат·см<sup>-3</sup>);  $C_p$  — концентрация в выравненной части слитка;  $L$  — общая длина слитка;  $l$  — ширина расплавленной зоны.

И в этом примере  $C_0$  находят как средневзвешенное значение условных концентраций, определенных по значениям  $\Delta S$  во всех частях слитка.

На рис. IV-4 изображено распределение примеси натрия по длине слитка теллурида свинца после нескольких циклов зонного выравнивания. При этом концентрация натрия, определенная путем точного количественного анализа, выражена на графике в обычно принятых единицах — атомах на кубический сантиметр, а вычисленная по приближенной методике — в условных единицах ( $C^* = 10^{\Delta S}$ ). Обе концентрационные кривые имеют «плато» выравнивания одинаковой протяженности и испытывают перегиб

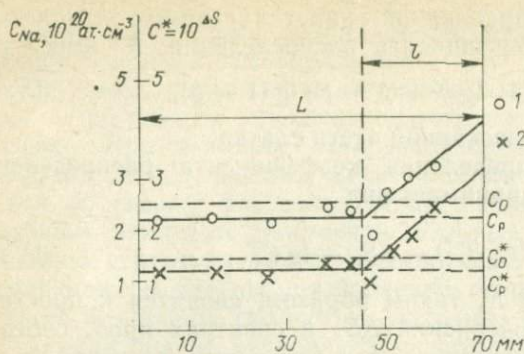


Рис. IV-4. Распределение примеси натрия в слитке теллурида свинца при зонном выравнивании во встречных направлениях по данным количественного спектрального анализа (1) и в координатах условных концентраций (2).

в одной и той же точке (45 мм от начала слитка), переходя в область нормальной направленной кристаллизации.

Отношение  $C_0/C_p$  равно для истинных концентраций 1,19, а для условных 1,25. Соответственно коэффициенты распределения имеют значения 0,60 и 0,54, т. е. совпадают в пределах обычных погрешностей определения этой величины.

Отношение  $C^*/C_0^*$ , которое используется при изучении параметров диффузии, может быть представлено в виде

$$C^*/C_0^* = 10^{\Delta S}/C_0^*,$$

где  $C_0^*$  — исходная концентрация на границе плоскости диффузии.

Весьма успешным является применение почернения  $S$  для целей геохимического каротажа [10]. Большое количество проб сложного состава, которое необходимо обработать при этом, не позволяет в полной мере использовать трудоемкие количественные методы определения. С целью исследования корреляции элементов по разрезам целесообразно вместо значений концентраций наносить на карты значения почернений спектральных линий этих элементов.

Не менее перспективным является использование для каротажа разностей почернений линий двух элементов, например  $S_{Ca} - S_{Mg}$ ,  $S_{Fe} - S_{Mn}$  и т. п. Когда в качестве второй линии используется гомологичная линия породообразующего элемента, такая разность почернений менее подвержена случайным флуктуациям условий при проведении анализа. Если же в качестве аналитической пары избираются линии двух элементов, обладающих противоположным знаком коэффициента корреляции (о коэффициенте корреляции см. с. 106), такая разность почернений будет наиболее чувствительна при выявлении геохимических аномалий. В качестве аналитических сигналов для построения спектрокаротажных диаграмм можно с успехом применять и логарифмы относительных или абсолютных интенсивностей. Аналитические сигналы  $S$ ,  $\Delta S$ ,  $\lg I$  и  $\lg R$  с успехом используются также

для нанесения изоконцентрационных линий на геохимических картах [10].

Существует еще одно важное преимущество при использовании сигналов  $S$  и  $\Delta S$  при исследовании процессов, идущих с изменением концентрации. При статистической обработке результатов эти аналитические сигналы в силу своей физической природы (см. с. 10) всегда имеют логнормальный характер случайного рассеяния результатов, каков бы ни был характер рассеяния результатов по концентрациям — нормальный или логнормальный. Это свойство облегчает обработку данных, представленных в единицах почернений или в единицах условных концентраций.

Однако во многих исследованиях, особенно при нанесении значений почернений на геохимические карты и диаграммы, возникает необходимость перехода к абсолютным содержаниям. Для этого пользуются количественными химическими или спектральными методами. Определение содержания контролируемого элемента в нескольких пробах, по валовому составу близких к составу проб, значения почернений которых нанесены на карту, фактически означает градуировку метода условных концентраций. Если при этом выполняются все требования для сохранения линейной зависимости почернений или их разностей от логарифма концентрации исследуемого элемента, результаты такой градуировки вполне однозначны. Подобный переход к абсолютным концентрациям дает большой экономический эффект, поскольку отпадает необходимость в проведении дорогостоящих и трудоемких количественных определений для всех проб, которые используются для выявления геохимических корреляций.

#### § IV-3. Предел обнаружения. Аналитические сигналы при фотографической регистрации спектров вблизи предела обнаружения

Задача определения малых содержаний примесей связана с необходимостью оценки предела обнаружения (ПО) — того наименьшего количества определяемого элемента, которое дает аналитический сигнал, достоверно отличающийся от сигналов существующих помех.

В спектральном анализе различают два типа ПО. Для самых ярких, резонансных, линий ПО — *наименьшее возможное содержание элемента в пробе, вызывающее аналитический сигнал, статистически надежно регистрируемый среди существующих помех.* При работе по слабым линиям, появление которых возможно лишь при достижении содержания десятых долей, единиц и даже десятков процентов, ПО определяется как *наименьшее содержание для данной спектральной линии, сигнал от которого может быть статистически надежно зарегистрирован среди существующих помех.* Оба типа ПО имеют ту общую особенность, что зна-

чения сигналов — аналитического и от помех — близки между собой. Это накладывает определенные условия на выбор вида сигналов для построения аналитических графиков при конечном расчете концентраций. Рассмотрим возможные типы помех.

Помехи, связанные с фоном. Наличие фона является обязательным условием достижения ПО. Оптимальные значения почернений сплошного фона при фотографической регистрации различны для решения разных задач спектрального анализа. Во многих случаях возможно достижение этих значений, поскольку уровень фона варьирует в широких пределах при изменении ширины щели спектрографа, времени экспозиции или чувствительности фотоматериала.

При анализе микропроб, когда световая энергия излучающих атомов выделяется за короткое время, значения почернений фона  $S_{\phi}$  не должны превышать 10—15 единиц почернений.

При анализе больших по массе проб (искровое и дуговое возбуждение металлов и сплавов, просыпка и вдвухание порошковых проб) излучение атомов продолжается конечное время, причем значение регистрируемой энергии пропорционально этому времени. Здесь допустимыми являются сравнительно большие значения  $S_{\phi}$  — 30—70 единиц. Предпочтительными (особенно при использовании фона для сравнения) в этом случае следует считать значения  $S_{\phi}$ , несколько большие, чем  $S_L$  — значение почернения, соответствующее переходу области недодержек в линейную часть ХК.

При испарении пробы из канала электрода в условиях фракционирования выбор оптимального уровня фона не однозначен. При работе по методикам, использующим для сравнения фон, значения  $S_{\phi}$  должны быть близкими к  $S_L$ , а при использовании линии сравнения значение  $S_{\phi}$  должно лежать в интервале 20—40 единиц [32].

Помехи, связанные с холостым опытом. Эти помехи приводят к появлению аналитического сигнала, отличного от фона, даже в том случае, если определяемый элемент находится в количествах, меньших ПО. При анализе такие помехи либо имеют место, либо отсутствуют. Первой причиной сигнала холостого опыта является наложение на аналитическую линию линии другого элемента или молекулярной полосы, а также наложение фона от близлежащей линии. Эта причина хотя и имеет природу систематической погрешности, однако ее учет возможен далеко не во всех случаях.

В отсутствие наложений причиной сигнала холостого опыта становится помеха, связанная с загрязнениями определяемым элементом. Например, большие затруднения представляет определение малых количеств таких распространенных элементов, как железо, кремний, алюминий, магний или кальций. Часто отсутствие надлежащей производственной гигиены не позволяет определять содержания этих элементов, равные  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  %, хотя соответствующие ПО указывают на возможность такого опреде-

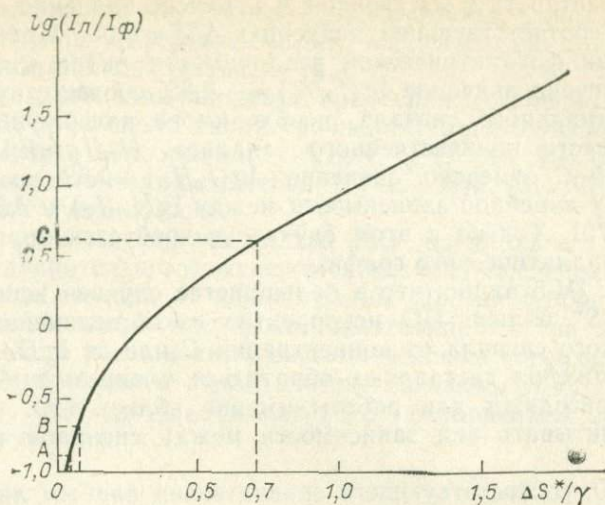


Рис. IV-5. Зависимость логарифма отношения интенсивности линии (с учетом фона) и фона  $\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}})$  от величины  $\Delta S^*/\gamma$  (при  $\gamma=1$ ).

ления. Затруднителен также анализ объектов, содержащих малые количества меди и серебра — элементов, имеющих весьма низкие ПО. Наличие пыли в помещении, загрязнения воды, реактивов, химической посуды и спектральных электродов — далеко не полный перечень причин возникновения помех холостого опыта.

Результирующий сигнал, зарегистрированный фотопластинкой, включает как полезную составляющую, определяемую излучением атомов исследуемого элемента, так и составляющую, связанную с наложением помех. Случайный или систематический характер помех сказывается на распределении всей совокупности результатов анализа. Так как сам полезный сигнал испытывает флуктуации при изменении условий анализа, надежное определение содержаний, близких к ПО, возможно только при строгой статистической оценке вкладов полезного сигнала и помех в результирующий сигнал. Статистические аспекты ПО описаны в § IX-2.

Аналитические сигналы вблизи ПО. В качестве аналитического сигнала при фотографической регистрации спектров вблизи ПО наиболее часто [32, 41] используется сигнал

$$\Delta S^* = S_{\text{л+ф}} - S_{\text{ф}} \quad (\text{IV-14})$$

На рис. IV-5 приведена зависимость между  $\lg(I_{\text{л}}/I_{\text{ф}})$  и величиной  $\Delta S^*/\gamma$ , эквивалентной сигналу  $\lg(I_{\text{л+ф}}/I_{\text{ф}})$  при коэффици-

енте контрастности  $\gamma = 1$ . Точкой  $A$  отмечено значение  $\lg(I_{л}/I_{ф}) = -0,95$ , соответствующее значению  $\Delta S^* = 0,05$ . Практически — это граница фотометрической различимости линии и фона. Точкой  $B$  отмечено значение  $\lg(I_{л}/I_{ф}) = -0,85$ , соответствующее границе минимального сигнала, необходимого для проведения фотграфического количественного анализа ( $I_{л}/I_{ф} \approx 0,14$ ). Наконец, точкой  $C$  отмечено значение  $\lg(I_{л}/I_{ф}) = 0,62$ , соответствующее началу линейной зависимости между  $\lg(I_{л}/I_{ф})$  и  $\Delta S^*/\gamma$  (здесь  $\Delta S^*/\gamma \approx 0,70$ ). Только в этом случае не требуется коррекции линейности аналитического графика.

Из рис. IV-5 видно, что в большинстве случаев использование сигнала  $\Delta S^*$  вблизи ПО некорректно из-за нелинейности зависимости этого сигнала от концентрации  $C$  или от  $\lg C$ . Приведенные соображения заставляют обратиться к описанным ранее сигналам, пригодным для работы именно вблизи ПО. При этом следует учитывать вид зависимости между сигналом и концентрацией.

Для ПО, соответствующего сравнительно слабым линиям, при работе в большом интервале концентраций аналитическая зависимость линейна для графиков в координатах  $\Delta S^*$ ,  $\lg C$ . Для области нормальных почернений  $S_{л+ф}$  и  $S_{ф}$  в этом случае наиболее корректным сигналом следует считать величину

$$\lg A = \lg(10^{\Delta S^*/\gamma} - 1) \quad (\text{IV-15})$$

или

$$\lg(I_{л}/I_{ф}) = \lg(I_{л+ф}/I_{ф} - 1),$$

если  $S_{л+ф}$  либо  $S_{ф}$  находятся в области недодержек.

Для метода трех эталонов без всякого ущерба для точности сигнал (IV-15) может быть заменен на

$$(\lg A)' = \lg(10^{\Delta S^*} - 1). \quad (\text{IV-15a})$$

При определении очень малых содержаний в узком интервале концентраций вблизи ПО аналитические графики линейны в координатах  $\Delta S^*$ ,  $C$ . В этом случае для спрямления графика и учета фона следует выяснить, какой из сигналов будет обладать линейностью в более широком интервале концентраций:  $\lg A$  или  $A$ . Линейность графиков  $A$ ,  $C$  наиболее характерна в непосредственной близости к ПО. Аналогично при использовании МТЭ для этого случая рекомендуется использовать сигнал

$$A' = 10^{\Delta S^*} - 1 \quad (\text{IV-16})$$

или эквивалентный ему сигнал  $I_{л}/I_{ф}$  (с учетом фона). В сравнительно широком интервале малых концентраций аналитические графики линейны в координатах  $\lg A, C$ .

При использовании элемента сравнения (особенно при высоком уровне фона около линии сравнения) аналитические графики следует строить в координатах  $\Delta \lg A, \lg C$  или  $\Delta A, C$ , где  $\Delta$  — разность аналитических сигналов (IV-15) или (IV-16) для обеих линий аналитической пары.

Таким образом, анализ вблизи ПО предполагает необходимость предварительного экспериментального исследования зависимости вида сигнала от концентрации. Другой особенностью является обязательный учет фона, налагающегося на линию. Отсутствие такого учета ведет к систематическим погрешностям анализа. По этой причине аналитические сигналы  $\Delta S = S_{л+ф} - S_{ср+ф}$ ,  $\lg(I_{л+ф}/I_{ф})$ ,  $\lg(I_{л+ф}/I_{ср+ф})$  и даже  $\Delta S^*$  некорректны вблизи предела обнаружения.

## РАСЧЕТЫ ПРИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЯХ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

### ГЛАВА V

#### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

##### § V-1. Задачи статистической обработки результатов в количественном спектральном анализе

В настоящей главе приводятся сведения из теории математической статистики, необходимые при обработке полученных результатов и при других статистических исследованиях аналитического процесса. Необходимость достаточно подробного изложения отдельных разделов этой теории объясняется тем, что использование статистических методов исследования дает положительный результат, только если исполнитель четко представляет себе границы применимости того или иного статистического критерия для конкретной решаемой задачи. В противном случае применение общепринятых статистических расчетных схем может привести к серьезным ошибочным заключениям.

С другой стороны, материал всех последующих глав непосредственно связан со статистическими расчетами, которые часто не являются стандартными операциями и требуют более глубокого знания отдельных разделов математической статистики.

Экспериментальная часть спектроаналитического процесса заканчивается получением результатов определения концентраций элементов в пробе. Следующим этапом спектрального анализа является принятие решения о пригодности полученных результатов для их дальнейшего использования. Поскольку из-за изменения условий анализа возможны отклонения результатов от их истинных значений, следует строго определить возможные пределы этих отклонений. Обычно исследуются отклонения результатов параллельных определений от их среднего арифметического (или просто *среднего*). Такие отклонения могут служить некоторой мерой погрешности данного метода. Однако возможны случаи, когда результаты параллельных определений находятся достаточно близко друг к другу, а их среднее не отражает значения истинного содержания в анализируемом образце. Таким образом,

сами по себе только значения среднего или только значения отклонения от среднего еще не говорят о точности и правильности полученного результата.

Сложность интерпретации результатов спектрального анализа заключается и в том, что его многоступенчатый аналитический процесс является примером плохо организованной системы, изучение которой возможно только с помощью статистических, вероятностных методов [21]. Сам процесс любого естественнонаучного эксперимента имеет статистическую природу. Мы не можем, например, предугадать результат определения концентрации в исследуемой пробе, так же как не можем по результату одного из параллельных определений предсказать результат другого. Таким образом, результаты определений носят случайный характер в том смысле, что причины, приводящие к возникновению отклонений (рассеяния) от среднего, и значения этих отклонений нам заранее не известны.

*Точность измерений*, т. е. их качество, отражающее близость результатов к истинному значению измеряемой величины, зависит от погрешностей способа измерений. Кроме *случайных погрешностей*, определяющих статистическое рассеяние результатов, наблюдаются *систематические погрешности*, которые остаются постоянными или закономерно изменяются в процессе измерения. К таким погрешностям можно отнести, например, погрешности градуировки ступенчатых ослабителей. Другим видом систематических погрешностей являются погрешности определения концентрации в стандартных образцах. *Правильность измерений характеризуется близостью к нулю систематических погрешностей результатов.*

Характеристиками точности измерений, связанными со случайными погрешностями, являются *сходимость* и *воспроизводимость* результатов. Сходимость отражает близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях. Такими измерениями, например, являются измерения почернений аналитических пар линий, полученные из параллельных спектров. Воспроизводимость измерений отражает близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в разное время, в разных местах, разными методами и т. п. Как видно из определений, и *сходимость результатов* и *их воспроизводимость характеризуют близость к нулю случайных погрешностей*. Естественно, что для однотипных измерений количество случайных причин рассеяния результатов, определяющее их воспроизводимость, будет больше, чем причин, влияющих на сходимость. Соответственно и отклонения результатов от среднего значения будут в первом случае также больше.

Аппарат математической статистики позволяет интерпретировать результаты, носящие случайный характер, путем их сравнения с хорошо изученными закономерностями распределения случайных величин — *статистиками*. Современная теория эксперимента требует обязательного применения статистики на всем

протяжении процесса исследования, начиная от планирования эксперимента и кончая корректным представлением его результатов. Для применения аппарата математической статистики к процессам, которые не носят случайный характер, используются специальные методы рандомизации\*, позволяющие искусственно придать результатам случайный характер. В результате создается возможность для применения таких статистических методов исследования, как дисперсионный анализ или факторный эксперимент, позволяющих изучать влияние на результаты анализа многих систематически действующих причин (факторов).

Задачи сравнения отдельных результатов определений, средних значений, полученных в различающихся условиях (разными исполнителями, разными методами, в разных лабораториях), могут быть корректно решены только статистическими методами. Статистические расчеты применяются и для исследования степени гомологичности аналитической пары линий методами корреляционного анализа или для изучения сдвигов аналитических графиков во времени с помощью регрессионного анализа. Контроль качества продукции по результатам анализа и контроль качества самой аналитической службы основаны также на статистических критериях.

Перечень задач, решаемых методами математической статистики, показывает, что укоренившееся ранее мнение о необходимости подобных расчетов только для оценки среднего и погрешности определения устарело. Мало того, в общем объеме статистических исследований и затрат времени последние занимают весьма скромное место.

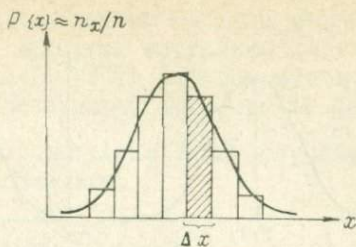
## § V-2. Основные определения математической статистики. Численные характеристики статистических распределений

Результат многократного измерения какой-либо величины представляет собой непрерывный ряд значений, группирующихся вокруг значения, называемого *центром распределения*. В пределе такой бесконечно большой ряд значений называется *генеральной совокупностью*, а закономерность вероятностного распределения в этом ряду — *случайным распределением*.

На практике совокупность экспериментальных данных содержит конечное число измерений и носит название *выборочной совокупности* или *выборки*. Примером выборки в аналитической практике является, например, совокупность параллельных измерений. Такая выборка является частью всей генеральной совокупности. От того, насколько велико число измерений в выборке (ее *объем*) и насколько строго выполняется случайный характер получения результатов, зависит *представительность* выборки, т. е. ее степень соответствия генеральной совокупности. Вероятност-

\* От *random* — случайный (англ.).

Рис. V-1. Гистограмма и кривая распределения частот появления результатов измерения величины  $x$  в интервалах группировки, равных  $\Delta x$ .



ный характер любого случайного распределения проявляется в том, что в выборке наиболее часто встречаются такие результаты, которые соответствуют наиболее вероятным значениям измеряемых величин. Цель статистической обработки результатов — описать случайную величину, т. е. ее наиболее вероятное значение и вероятности появления таких ее значений, которые удовлетворяют исследуемой задаче.

Кратко напомним лишь те положения теории вероятностей, которые важны для дальнейшего изложения. Вероятность  $P\{x\}$  появления результата  $x$  может быть приближенно принята равной отношению числа случаев появления этого результата  $n_x$  к общему числу результатов  $n$ :

$$P\{x\} \approx n_x/n. \quad (V-1)$$

Это выражение представляет собой статистическое определение вероятности, причем  $n_x/n$  тем ближе к  $P\{x\}$ , чем больше общее число результатов  $n$ .

Вероятность обычно выражается в процентах благоприятных (т. е. исследуемых) случаев (либо их долей) от общего их числа. Вероятность события, соответствующего получению любого значения измеряемой величины, равна единице (или 100 %). Такое событие называется *достоверным*. Наоборот, *невозможное* событие имеет вероятность, равную нулю. Таким образом, все возможные события должны иметь вероятности, находящиеся в интервале  $0 \leq P\{x\} \leq 1$ .

При достаточно большом количестве измерений их результаты можно разбить на интервалы и согласно выражению (V-1) определить частоту появления того или иного значения  $x$  измеряемой величины в данном интервале. Можно построить графически зависимость частоты появления результата в данном интервале значений от его значения  $x$ . Получающийся график — *гистограмма* — представляет собой набор прямоугольников с основанием, равным ширине интервала, и высотой, соответствующей частоте. Количество случаев, приходящихся на единицу ширины интервала изменения  $x$ , называется плотностью распределения. Если ширину интервалов  $\Delta x$  сделать весьма малой, а число измерений устремить к бесконечности, полученная зависимость изобразится в виде кривой — функции плотности распределения вероятностей (рис. V-1).

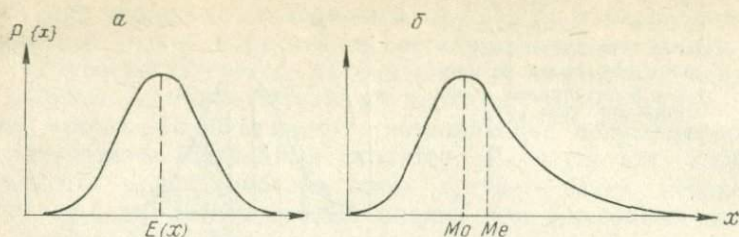


Рис. V-2. Кривые плотностей распределения вероятностей.  
*a* — симметричная; *b* — асимметричная.

Поскольку число случаев, умноженное на всю ширину интервала, представляет собой вероятность появления значений  $x$  в данном интервале, то эта вероятность выражается просто площадью соответствующих прямоугольников на гистограмме. Для непрерывной кривой эта вероятность равна площади, ограниченной функцией плотности распределения, осью абсцисс и двумя прямыми, ограничивающими исследуемый интервал.

Кривые плотности распределения могут быть симметричными и асимметричными (рис. V-2). Абсцисса максимума кривой плотности распределения вероятностей описывается двумя характеристиками — модой ( $M_0$ ) или математическим ожиданием ( $M_0$ ). Они характеризуют наиболее вероятное значение случайной величины. Для симметричной кривой обе эти характеристики совпадают. Математическое ожидание  $E(x)$  величины  $x$  вычисляется по формуле

$$E(x) = \sum_{i=1}^{\infty} P_i x_i, \quad (V-2)$$

где  $P_i$  — вероятность появления  $i$ -го результата  $x_i$ .

Свойства математического ожидания кратко можно записать следующим образом.

1. Математическое ожидание постоянной величины  $c$  равно этой величине:

$$E(c) = c.$$

Из первого свойства следует:

$$E(cx) = cE(x);$$

$$E(x/c) = E(x)/c.$$

3. Математическое ожидание суммы статистически независимых, случайных величин равно сумме математических ожиданий этих величин:

$$E\left(\sum_{i=1}^k x_i\right) = \sum_{i=1}^k E(x_i).$$

4. Из третьего свойства и выражения (V-2), в частности, следует, что для  $n$  равнооточных значений случайной величины (например, имеющих вероятности  $P_i = 1/n$ ), так же как и для любых равнооточных измерений независимо от вида их распределения, оценкой математического ожидания  $\hat{E}(x)$  случайной величины является среднее арифметическое:

$$\hat{E}(x) = (1/n) \sum_{i=1}^n x_i = \bar{x}.$$

5. Математическое ожидание произведения стохастически независимых случайных величин равно произведению математических ожиданий сомножителей:

$$E(x_1 x_2 \dots x_n) = E(x_1) E(x_2) \dots E(x_n).$$

К характеристикам, определяющим значение случайной величины, относится *медиана*  $Me(x)$ , или срединное значение. Медиана соответствует такому значению  $x$ , при котором половина результатов этой случайной величины имеет значение большее, а другая половина — меньшее, чем  $x$ . Медиана  $Me$ , так же как и мода и математическое ожидание, является числовой характеристикой среднего значения случайной величины. При малых объемах выборки использование медианы для характеристики среднего значения в ряде случаев более предпочтительно, чем среднего арифметического. Для определения  $Me$  следует расположить все результаты в порядке их возрастания (т. е. образовать так называемый *вариационный ряд*). Если объем выборки есть число нечетное, то медиана соответствует среднему члену вариационного ряда. Если же число членов ряда четное, то медиана равна полусумме значений двух соседних средних результатов выборки.

Например, если получены результаты определения концентрации элемента 1,20; 1,26; 1,14; 1,22 и 1,18 %, то вариационный ряд имеет вид

$$1,14 \quad 1,18 \quad 1,20 \quad 1,22 \quad 1,26.$$

Для такого нечетного числа результатов  $Me$  соответствует третьему (среднему) члену, т. е. 1,20 %. Если получен еще один результат, например, 1,30 %, объем выборки становится числом четным и медиана равна полусумме третьего и четвертого членов ряда:  $(1,20 + 1,22)/2 = 1,21$  %.

Полностью описать характер распределения случайной величины, пользуясь только характеристиками ее средних значений, невозможно, так как имеется бесконечное число кривых распределения, максимумы которых совпадают. Так, может существовать достаточное количество методов химического и спектрального определения, средние значения результатов которых весьма близки. Однако рассеяние этих результатов вокруг среднего таково, что отдается предпочтение методам, имеющим наименьший

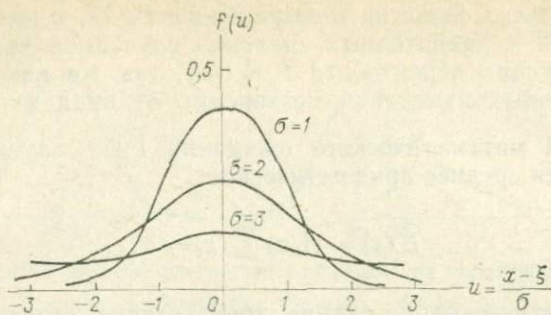


Рис. V-3. Кривые  $u$ -распределения для различных значений характеристик рассеяния  $\sigma$ .

разброс результатов. Кривые распределения для таких методов имеют более острую вершину максимума (рис. V-3). Поэтому для полного описания распределения случайной величины нужно определить кроме среднего значения также и характеристики ее рассеяния вокруг этого среднего — дисперсию, эксцесс и коэффициент асимметрии.

*Дисперсия*  $\sigma^2$  является основной мерой рассеяния в математической статистике. Дисперсией называется математическое ожидание квадрата отклонения случайной величины  $x$  от ее математического ожидания:

$$\sigma^2 = E \{ [x - E(x)]^2 \};$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n P_i (x_i - \xi)^2, \quad (V-3)$$

где  $\xi$  — математическое ожидание\*.

Корень квадратный из значения дисперсии называется *стандартным* или *средним квадратическим отклонением* результата измерения и служит общепринятой мерой погрешности измерения случайной величины:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n P_i (x_i - \xi)^2}. \quad (V-4)$$

В аналитической практике для оценки погрешностей определения часто применяются такие характеристики рассеяния, как коэффициент вариации и размах.

\* Здесь и в дальнейшем мы будем обозначать греческими буквами значения, относящиеся к генеральным совокупностям случайных величин, а соответствующими латинскими буквами — значения, характеризующие эти величины в реальной, исследуемой выборке. Такое обозначение общепринято в статистике. Математическому ожиданию  $\xi$  соответствует его оценка — среднее арифметическое  $\bar{x}$  для выборки.

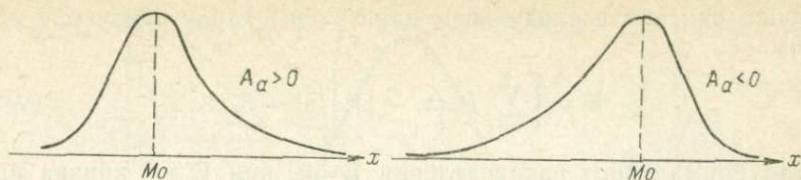


Рис. V-4. Кривые распределения при  $A_a > 0$  и  $A_a < 0$ .

Коэффициентом вариации  $v$  называется отношение средней квадратической погрешности к среднему значению случайной величины, выраженное в процентах:

$$v = (\sigma/\bar{x}) \cdot 100 \quad (\text{V-5})$$

или для выборки

$$v = (s/\bar{x}) \cdot 100. \quad (\text{V-5a})$$

Выборочным относительным стандартным отклонением называется отношение выборочного стандартного отклонения  $s$  к среднему  $\bar{x}$ :

$$s_r = s/\bar{x}. \quad (\text{V-5b})$$

Эта величина, как и коэффициент вариации, рекомендуется для метрологической оценки воспроизводимости инструментальных методов анализа химического состава, в том числе и для спектрального анализа.

Размахом  $R$  называется разность между крайними членами вариационного ряда; этот показатель применяется для характеристики рассеяния в выборках малого объема ( $n < 10$ ). В приведенном на с. 87 примере  $R = 1,26 - 1,14 = 0,12\%$ .

Степень отклонения кривой распределения от симметричной формы определяется коэффициентом асимметрии

$$A_a = \left[ \sum_{i=1}^n P_i (x_i - \bar{x})^3 \right] / \sigma^3. \quad (\text{V-6})$$

При  $A_a = 0$  кривая распределения случайных величин симметрична; при  $A_a > 0$  максимум кривой сдвинут в сторону меньших значений  $x$ ; при  $A_a < 0$  максимум сдвинут в сторону больших значений  $x$  (рис. V-4).

Форма максимума даже у симметричных кривых носит различный характер. Существуют распределения с очень острой вершиной, что обычно указывает на неслучайный характер результатов. С другой стороны, встречаются наблюдения, когда кривая распределения обладает сглаженной вершиной. Это имеет место при наличии нескольких факторов, влияющих на рассеяние. Причем эти факторы могут иметь как случайный, так и систематический характер. Степень отклонения формы максимума кривой от максимума кривой нормального распределения (которая будет

подробно описана в следующем параграфе) характеризуется эксцессом

$$E = \left[ \sum_{i=1}^n P_i (x_i - \xi)^4 \right] / \sigma^4 - 3. \quad (V-7)$$

Для нормального распределения  $E=0$ , при  $E>0$  кривая вытянута вдоль оси ординат, при  $E<0$  кривая сплющена по сравнению с кривой теоретического нормального распределения.

### § V-3. Нормальное распределение и его свойства

Наиболее общим и хорошо изученным является нормальное, или гауссово, распределение, функция плотности вероятностей для которого имеет вид

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - \xi}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (V-8)$$

График этого распределения (кривая Гаусса) приведен на рис. V-5. Кривая полностью описывается двумя параметрами — математическим ожиданием  $\xi$  и дисперсией  $\sigma^2$ ; она симметрична относительно абсциссы  $x = \xi$  и асимптотически приближается к оси абсцисс при значениях  $x$ , стремящихся к  $\pm\infty$ . Поскольку значения отклонений результатов измерений, отложенные по этой оси, характеризуют рассеяние или, другими словами, погрешность определения истинного значения  $x$ , то из кривой вытекают следующие свойства нормального распределения.

1. Результаты измерений могут принимать непрерывный ряд значений. На практике, однако, это не имеет места, так как количество знаков числовой характеристики при измерении определяется классом точности приборов и точностью арифметического расчета.

2. Одинаковые отклонения результатов в обе стороны от математического ожидания встречаются одинаково часто, на что указывает симметричность кривой.

3. Наиболее часто появляются результаты, близкие к значению  $\xi$ .

В § V-2 мы отмечали, что вероятности появления случайной величины в некотором интервале определяются площадью под кривой функции плотности распределения. Для непрерывного распределения, которым является нормальное, эта площадь определяется интегралом

$$\frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - \xi}{\sigma} \right)^2 \right] dx. \quad (V-9)$$

Нижний и верхний пределы интегрирования диктуются той конкретной задачей, которая ставится при исследовании случай-

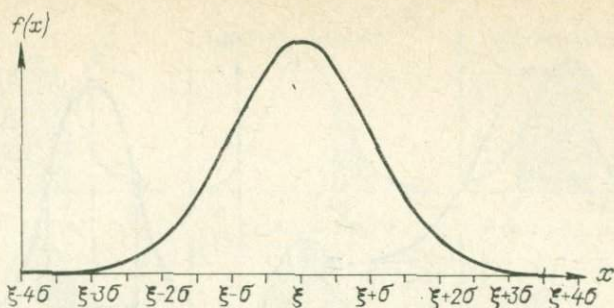


Рис. V-5. Кривая нормального распределения вероятностей появления величины  $x$ .

ной величины. Так, полная площадь под кривой Гаусса определяет вероятность того, что случайная величина принимает любое значение. Поэтому значение интеграла

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\xi}{\sigma}\right)^2\right] dx$$

принимается равным единице, т. е. вероятности достоверного события.

Нетрудно показать, что вероятность события, при котором значение случайной величины  $x$  лежит между  $x_1$  и  $x_2$ , будет равна

$$P\{x_1 < x < x_2\} = \int_{-\infty}^{x_2} f(x) dx - \int_{-\infty}^{x_1} f(x) dx = F(x_2) - F(x_1).$$

Хотя параметры  $\xi$  и  $\sigma^2$  полностью определяют вид кривой нормального распределения, в природе существует бесконечно большое число различных по значению наборов этих двух параметров. Поэтому обычная задача статистической обработки результатов — подсчет наиболее вероятного значения измеряемой величины и вероятностей появления того или иного результата — в общем случае невозможна. Для удобства работы все исследуемые выборки результатов измерения случайных величин, подчиняющиеся нормальному распределению, приводят к *нормированному* виду следующим образом. При построении кривой Гаусса по оси абсцисс вместо значений случайной величины  $x$  откладывают безразмерную величину

$$u = (x - \xi)/\sigma. \quad (V-10)$$

Эта величина представляет собой отклонение результата  $x$  от своего математического ожидания, выраженное в долях средней квадратической погрешности  $\sigma$ .

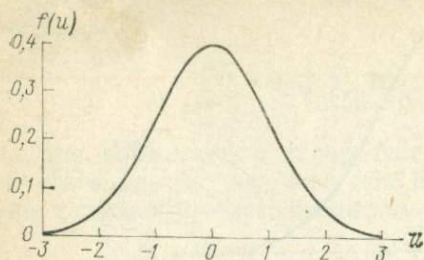


Рис. V-6. Кривая нормированного нормального распределения.

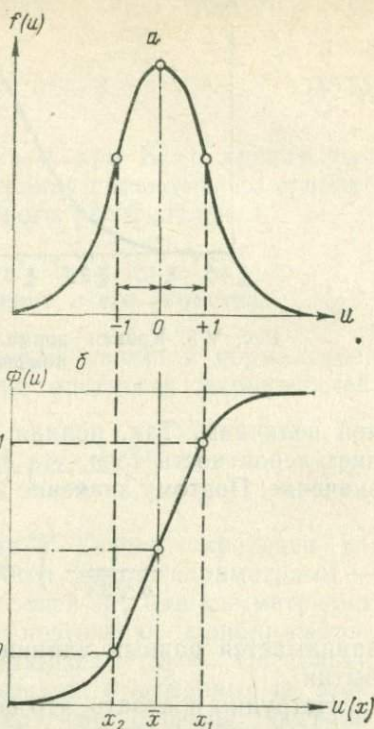


Рис. V-7. Кривая распределения плотностей вероятностей (а) и интегральная кривая (б) нормированного нормального распределения.

Функция плотности вероятности распределения величины  $u$  согласно выражениям (V-8) и (V-10) имеет вид

$$f(u) = (1/\sqrt{2\pi}) \exp(-u^2/2). \quad (V-11)$$

Кривая нормального нормированного распределения изображена на рис. V-6. Она обладает всеми свойствами нормального распределения. Математическое ожидание величины  $u$  равно нулю, а дисперсия  $\sigma^2(u) = 1$ , что следует из выражения (V-10). Таким образом, для любых наборов значений  $\xi$ ;  $\sigma^2$  имеется единое нормированное нормальное распределение с параметрами 0; 1.

От нормированной кривой можно перейти к истинной функции распределения или определить параметры  $\xi$  и  $\sigma^2$ . Для этого строят интегральную кривую распределения. По оси абсцисс (рис. V-7) откладывают значения  $u$ , а по оси ординат значения интеграла

$$\Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du,$$

численно равного вероятности  $P$ , соответствующей избранному значению  $u$ . Интегральная кривая имеет две точки перегиба —

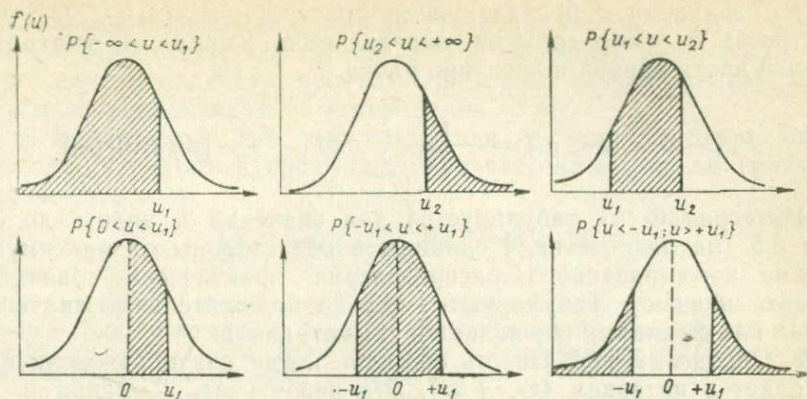


Рис. V-8. Определение вероятностей попадания случайной величины в исследуемый интервал.

Заштрихованные площади соответствуют указанным на рисунке вероятностям.

для значений вероятностей 0,159 и 0,841. Значению  $\bar{x} = \xi$  (т. е.  $u=0$ ) соответствует ордината кривой  $P=0,5$ . Параметры  $\xi$  и  $\sigma$  можно вычислить по двум значениям функции распределения. Из выражения (V-10) составим систему уравнений

$$x_1 = \xi + u_1\sigma;$$

$$x_2 = \xi + u_2\sigma,$$

откуда

$$\sigma = (x_1 - x_2)/(u_1 - u_2) \quad (V-12)$$

и

$$\xi = x_1 - u_1\sigma = x_2 - u_2\sigma. \quad (V-13)$$

Для значений  $x_1$  и  $x_2$ , вероятности появления которых  $P_1$  и  $P_2$  равны 0,841 и 0,159,  $u_1 = +1$ , а  $u_2 = -1$ , как это видно из рис. V-7. Подставляя эти значения  $u$  в выражения (V-12) и (V-13), получаем

$$\xi = (x_1 + x_2)/2; \quad \sigma = (x_1 - x_2)/2.$$

Определение вероятностей попадания случайной величины в исследуемый интервал. Для статистических исследований требуется оценить вероятность появления того или иного значения случайной величины. Кривые Гаусса наглядно иллюстрируют однозначную связь отклонения результата определения от среднего с вероятностью такого отклонения. На рис. V-8 изображены возможные случаи, которые непосредственно связаны со статистическими задачами в аналитической практике.

1. Определим вероятность события, когда результат  $x$  попадает в интервал  $(-\infty, x_1)$ . В этом случае согласно выражению

(V-10) значения  $u$  попадают в интервал  $(-\infty, (x_1 - \xi)/\sigma)$ . Вероятность  $P_1$  этого события определяется площадью заштрихованной части кривой и численно равна

$$P_1 \{-\infty < u < u_1\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{u_1} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \Phi(u_1).$$

Интеграл  $\Phi(u)$  табулируется для значений  $u$  вплоть до 3,0 или 3,5 (на расстоянии 4 единицы в обе стороны от максимума кривая нормированного распределения практически совпадает с осью абсцисс). Табулируются только положительные значения  $u$ , так как функция  $f(u)$  является симметричной.

2. Определим вероятность события, когда случайная величина попадает в интервал  $(x_2, +\infty)$ . Эта вероятность  $P_2$  равна

$$P_2 \{u_2 < u < +\infty\} = 1 - \Phi(u_2),$$

поскольку вся площадь под кривой полагается равной единице.

3. Рассмотрим общий случай, когда требуется определить вероятность нахождения величины  $x$  в интервале между  $x_1$  и  $x_2$ . Для величины  $u$  эта вероятность равна

$$P_3 \{u_1 < u < u_2\} = \Phi(u_2) - \Phi(u_1),$$

где  $\Phi(u_1)$  и  $\Phi(u_2)$  находят по таблицам.

4. Представляет интерес найти вероятность того, что величина  $x$  попадет в интервал между математическим ожиданием и некоторым значением  $x_1$  (или для величины  $u$  — в интервал между 0 и  $u_1$ ). Эта вероятность равна

$$P_4 \{0 < u < u_1\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{u_1} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \theta(u_1).$$

Величина  $\theta(u)$  носит название *нормированной функции Лапласа*. Она приведена в прил. 2. Рассмотрим некоторые важные свойства этой функции. Функция  $\theta(-\infty) = -0,5$ , а  $\theta(+\infty) = +0,5$ , т. е. соответствующие вероятности равны половине всей площади под кривой Гаусса слева и справа от значения  $u=0$ . Нулевое значение  $\theta(u)$  соответствует  $u=0$ . Ввиду нечетности функции имеет место равенство  $\theta(u) = -\theta(-u)$ . Наконец, функция Лапласа связана с интегралом  $\Phi(u)$  следующим образом:

$$\Phi(u) = \int_{-\infty}^0 f(u) du + \int_0^u f(u) du = 0,5 + \theta(u). \quad (V-14)$$

5. Наиболее важной является задача определения вероятности появления случайной величины в симметричном относительно положения максимума интервале  $\pm u_1$ . Эта вероятность равна

$$P_5 \{-u_1 < u < +u_1\} = 2\theta(u_1).$$

Удвоенное значение функции Лапласа иногда также табулируется. При отсутствии таких таблиц значение вероятности для этого случая получают простым удвоением значений  $\theta(u_1)$ , соответствующих пределам интегрирования  $(0, u_1)$ .

б. Вероятность того, что случайная величина  $x$  будет выходить за указанные в предыдущем случае симметричные границы, равна

$$P\{u < -u_1; u > +u_1\} = 1 - 2\theta(u_1).$$

Пример V-1. Определим, какова вероятность того, что результаты определений будут отклоняться от своего математического ожидания не больше чем на  $\pm\sigma$ ,  $\pm 2\sigma$  и  $\pm 3\sigma$ . Этим значениям  $x$  соответствуют согласно выражению (V-10) значения  $u$ , равные  $\pm 1$ ,  $\pm 2$  и  $\pm 3$ .

Из прил. 2 получим

$$P\{-1 < u < +1\} = 2\theta(1) = 2 \cdot 0,34 = 0,68 \text{ или } 68 \%;$$

$$P\{-2 < u < +2\} = 2\theta(2) = 2 \cdot 0,477 = 0,954 \text{ или } 95,4 \%;$$

$$P\{-3 < u < +3\} = 2\theta(3) = 2 \cdot 0,4986 = 0,9972 \text{ или } 99,72 \%.$$

Таким образом, отклонение результата на значение одной средней квадратической погрешности будет иметь место только в 68 случаях из 100. Подобная малая вероятность является неудовлетворительной для характеристики степени рассеяния результатов вокруг среднего значения. Отклонению на  $2\sigma$  соответствует вероятность 95 %, которая в большинстве случаев удовлетворяет требованиям степени надежности, с которой определяются пределы рассеяния результатов. Наконец, вероятность отклонения результата на три значения средней квадратической погрешности настолько мала, что выход за эти пределы возможен лишь в трех случаях из 1000. Такая малая вероятность получения рассеяния более  $3\sigma$  позволяет сделать это значение критерием очень сильно выделяющихся результатов: *результат считается грубым и отбрасывается, если он отличается на  $3\sigma$  от среднего значения измеряемой величины (критерий «трех сигм»)*.

Нормальное распределение широко используется для описания различных величин. Однако на самом деле случайные величины следуют этому распределению далеко не всегда. Нормальное распределение представляет собой поэтому некоторое предельное, теоретическое распределение случайных величин, которое может быть получено лишь при выполнении определенных условий. Результаты спектрального анализа, например, часто следуют так называемому логарифмически нормальному распределению, которое является нормальным не по отношению к концентрации, а по отношению к ее логарифму как к случайной величине (см. § V-6). Существуют и другие виды распределений, близких к нормальному только в предельных случаях.

Для того чтобы оценить, соответствует ли данная выборка нормальному распределению, необходимо выполнение еще одного

требования: объем выборки  $n$  должен быть не менее 30\*. Такое количество результатов делает выборку представительной для оценки распределения генеральной совокупности.

#### § V-4. Некоторые выборочные теоретические распределения.

Зависимость дисперсии от числа измерений.

Число степеней свободы

При числе измерений меньше 30 очень маловероятно, что распределение всех этих измерений подчиняется нормальному закону. Однако такая выборка подчиняется другому вероятностному распределению. Отклонение распределения от нормального тем больше, чем меньше число измерений. Рассеяние случайных величин для ограниченного числа измерений описывается так называемыми выборочными распределениями. Каждое из этих распределений также характеризуется двумя параметрами — характеристикой центра и дисперсией, но форма вероятностных кривых зависит, кроме того, от *числа степеней свободы*. Последним термином обозначается число независимых способов, которыми описывается исследуемая выборка. Это число равно числу случайных величин за вычетом числа всех связей, которые наложены на выборку. Эти связи определяются числом дополнительных операций, которые следует проделать, чтобы полностью охарактеризовать выборку. Пример определения числа степеней свободы рассмотрим для конкретного случая определения выборочной дисперсии.

Вычисление выборочной дисперсии. Для большого числа измерений ( $n \geq 30$ ) выражение (V-3) можно написать в следующем виде, удобном для машинного счета и позволяющем свести к минимуму погрешности округления результатов:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \left[ \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 / n \right]. \quad (\text{V-15})$$

Для выборки малого объема в качестве параметра рассеяния вычисляется оценка параметра  $\sigma^2$  — *выборочная дисперсия*  $s^2$ :

$$s^2 \approx \frac{1}{n} \left[ \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 / n \right]. \quad (\text{V-16})$$

Последняя формула верна, если известен параметр распределения  $\xi$ . Однако в большинстве практических задач информация

---

\* В работе [2] объем выборки, достаточный для оценки среднего квадратического отклонения, принят  $n \geq 20$ . Отметим, что хотя подобное снижение числа параллельных может быть принято в большинстве случаев при статистических расчетах, все же наиболее корректные статистические выводы требуют наличия в выборке не менее 30 результатов.

относительно параметра  $\xi$  отсутствует. В таком случае формула для оценки  $\sigma^2$  принимает вид

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] \quad (\text{V-17})$$

или

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 / n \right]. \quad (\text{V-18})$$

Знаменатель первого сомножителя в выражениях (V-17) и (V-18) на единицу меньше, чем в формуле (V-16). Значение знаменателя определяет число степеней свободы при определении дисперсии. Поскольку для вычисления выборочной дисперсии требуется найти среднее арифметическое  $\bar{x}$ , то эта дополнительная связь между всеми элементами выборки вычитается из общего числа  $n$  измерений, от чего число степеней свободы становится равным  $n - 1$ .

Таким образом, параметрам генеральной совокупности — математическому ожиданию и генеральной дисперсии — в выборке соответствуют среднее арифметическое и выборочная оценка дисперсии.

Распределение Стьюдента ( $t$ -распределение). Если в выражение (V-10) вместо  $\sigma$  поставить значение выборочной средней квадратической погрешности  $s$ , получим величину

$$t = (x - \xi) / s. \quad (\text{V-19})$$

Эта величина имеет распределение, которое носит название *t-распределения Стьюдента*, сходного по форме с  $u$ -распределением. Кривая  $t$ -распределения также симметрична, но больше размыта вдоль оси абсцисс. Это означает, что для одинаковых по значению  $\sigma$  и  $s$  и при том же объеме выборки одной и той же вероятности будут соответствовать большие отклонения от среднего для  $t$ -распределения, чем для нормального.

Значения  $t$ -критерия для различного числа степеней свободы приведены в прил. 3.

Зависимость дисперсии среднего от числа измерений. Найдем дисперсию среднего значения измерения  $\bar{x}$ . Если обозначить дисперсию единичного измерения через  $\sigma^2(x)$ , то для  $n$  равновероятных случайных величин дисперсия их суммы равна сумме дисперсий этих величин:

$$\begin{aligned} \sigma^2(\bar{x}) &= \sigma^2(x_1/n) + \sigma^2(x_2/n) + \dots + \sigma^2(x_n/n) = \\ &= (1/n^2) [n\sigma^2(x)] = \sigma^2(x)/n. \end{aligned}$$

Средняя квадратическая погрешность среднего

$$\sigma(\bar{x}) = \sigma(x) / \sqrt{n}. \quad (\text{V-20})$$

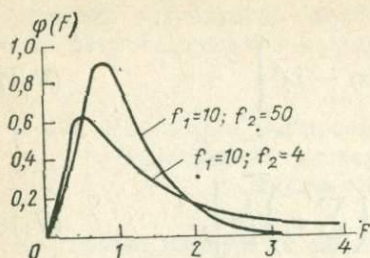


Рис. V-9. Кривые распределения отношения дисперсий при разном числе степеней свободы  $f_1$  (числителя) и  $f_2$  (знаменателя) [6].

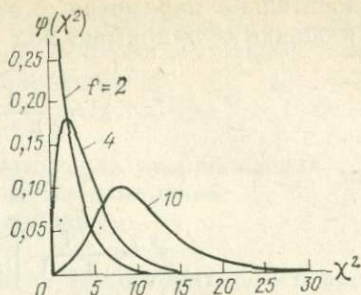


Рис. V-10. Кривые распределения  $\chi^2$  (распределения Пирсона) [6].

Из этой формулы видно, что стандартное отклонение среднего убывает при возрастании числа измерений. Выражение (V-20) в одинаковой степени справедливо как для нормального, так и для выборочного распределений.

Распределение отношения дисперсий  $F$  (распределение Фишера). Сравнение воспроизводимости двух способов измерения (например, двух аналитических методов) сводится к исследованию равенства генеральных дисперсий  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ .

Отношение выборочных дисперсий

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (V-21)$$

может служить критерием для такого сравнения. Теоретическое распределение функции плотности распределения вероятностей отношения (V-21) зависит от числа степеней свободы  $f_1$  и  $f_2$  числителя и знаменателя. Сама функция несимметрична (рис. V-9). Значения отношения  $F$  — критерия Фишера — для различных уровней значимости и числа степеней свободы приведены в прил. 4.

Распределение Пирсона  $\chi^2$  (хи-квадрат). Введем следующие обозначения

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x}) / \sigma]^2 = \sum_{i=1}^n u_i^2 \quad (V-22)$$

или

$$\chi^2 = (1/\sigma^2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = (n-1) s^2 / \sigma^2. \quad (V-23)$$

Видно, что величина  $\chi^2$ , с одной стороны, просто сумма квадратов значений  $u$ , а с другой — функция отношения выборочной

и генеральной дисперсий. Из формулы (V-22) следует, что значение  $\chi^2$  возрастает с увеличением объема выборки и определяется только числом степеней свободы  $f$ . Распределение асимметрично и имеет область допустимых значений  $0 \leq \chi^2 \leq \infty$ .

Значения  $\chi^2$  табулированы в прил. 5. Вид кривых распределения  $\chi^2$  приведен на рис. V-10.

Описанные основные типы теоретических выборочных распределений будут использованы дальше при решении задач статистической проверки гипотез.

## § V-5. Доверительная вероятность и доверительные границы погрешностей результатов измерений.

### Уровень значимости. Задачи статистической проверки гипотез

Значение отклонения случайной величины  $x$  от среднего неразрывно связано с вероятностью появления этого отклонения. Наоборот, задаваясь определенной вероятностью (так называемой *доверительной вероятностью*) появления случайного рассеяния результатов, можно определить, каково при этом будет значение отклонения от среднего. Границы рассеяния для такой доверительной вероятности называются *доверительными границами*.

Очень часто вместо доверительной вероятности  $P$  используют величину, дополняющую  $P$  до единицы. Эта величина носит название *уровня значимости* и обозначается символом  $\alpha$ . Уровень значимости является мерой вероятности того, что величина выходит за доверительные границы. Значение  $P$  (часто его называют также степенью надежности) соответствует вероятности желаемого для исследователя события. Это означает, что следует стремиться к максимальному значению  $P$ . Поэтому доверительную вероятность выбирают достаточно высокой (не менее 0,9, т. е. 90 %). Доверительной вероятности, равной 0,95, соответствует уровень значимости  $\alpha$ , равный  $1 - 0,95 = 0,05$  или 5 %; вероятности 0,99 соответствует  $\alpha = 0,01$  или 1 % и т. д.

Доверительные границы для нормированного нормального распределения. Из выражения (V-10) следует, что

$$x - \xi = u\sigma(x).$$

Для доверительной вероятности  $P = 0,95$  значение  $u_{0,95}$  согласно прил. 11 равно 1,96 (ранее мы приближенно полагали  $u_{0,95}$  равным 2). Тогда

$$\xi = \bar{x} \pm 1,96 \sigma(x) / \sqrt{n}. \quad (V-24)$$

Это выражение применяется для расчета доверительных границ рассеяния  $\xi$  при  $P = 0,95$  для  $n$  параллельных результатов.

В общем случае для любого уровня значимости  $\alpha$  доверительные границы вычисляются по формуле

$$\xi = \bar{x} \pm u_{1-\alpha} \sigma(x) / \sqrt{n}, \quad (\text{V-24a})$$

где  $u_{1-\alpha}$  — значение  $u$  для соответствующего уровня значимости  $\alpha$ .

Пример V-2. По данным фотометрирования 25 спектров пробы определена концентрация примеси в ней  $\bar{C} = 0,156\%$ . Среднее квадратическое отклонение при этом равно  $0,015\%$ . Найдем доверительные границы, в которых возможно отклонение результатов от среднего при  $\alpha = 0,05$ .

Согласно выражению (V-24) имеем

$$\xi = 0,156 \pm 1,96 \cdot 0,015 / \sqrt{25} = 0,156 \pm 0,006.$$

Таким образом, можно гарантировать, что для данной методики определения в 95 случаях из 100 результаты будут лежать в границах

$$0,150 \leq \xi \leq 0,162 \%$$

В остальных 5% случаев возможны результаты, выходящие за эти границы.

Доверительные границы для малой выборки ( $t$ -критерий). Из формулы (V-19) можно вывести выражение, аналогичное равенству (V-24a):

$$\xi = \bar{x} \pm t_{\alpha/2, f} s / \sqrt{n}, \quad (\text{V-25})$$

где  $f$  — число степеней свободы ( $f = n - 1$ ).

Пример V-3. Определим доверительные границы для условий предыдущего примера с той лишь разницей, что число параллельных спектров равно 4, а не 25.

Для  $\alpha = 0,05$  и  $f = 4 - 1 = 3$  из прил. 3 имеем значение  $t = 3,18$  (вместо 1,96 для нормального распределения). Поэтому

$$\xi = 0,156 \pm 3,18 \cdot 0,015 / \sqrt{4} = 0,156 \pm 0,024,$$

и  $\xi$  будет находиться в пределах

$$0,132 \% \leq \xi \leq 0,180 \%$$

Статистическая проверка гипотез. Одной из задач статистической проверки гипотез является сопоставление результатов аналитических определений, содержащих случайные погрешности, со значениями допустимых расхождений. При этом делаются некоторые предположения о соответствии выборки генеральной совокупности, подчиняющейся тому или иному распределению. Эти предположения носят название *статистических гипотез*, а сам процесс сравнения — *статистической проверкой гипотез* (СПГ). Критерии соответствия (или несоответствия) выборочного распределения предполагаемой статистике называются *критериями значимости*. В зависимости от поставленной задачи выбираются разные статистические критерии. Поскольку, выдвигая гипотезы относительно случайных величин, всегда подразумевают

ту или иную вероятность их появления, мерой большей или меньшей достоверности гипотезы является вероятность появления события, связанного с этой гипотезой. Если интересующее исследователя событие весьма вероятно, оно является *значимым*. Значимому событию соответствует малое значение уровня значимости.

При СПГ *отклоняют* или *не отклоняют* выдвинутую гипотезу, определяя ее вероятность. Можно ставить обратную задачу СПГ: задаваясь тем или иным уровнем значимости, проверить, будут ли доверительные границы укладываться в границы предполагаемого теоретического распределения. С этой целью все выборочные распределения табулированы таким образом, что их значения приводятся для разных доверительных вероятностей (или уровней значимости) (см. прил. 3—9). Задаваясь значениями  $P$  или  $\alpha$ , с помощью таблиц легко сопоставить экспериментально рассчитанные значения статистических критериев с табличными.

Если при заданном уровне значимости статистический критерий выполняется, выдвинутая гипотеза принимается с вероятностью  $P=1-\alpha$ ; в противном случае отвергается (также с вероятностью  $P$ ). Таким образом, одновременно могут рассматриваться две конкурирующие гипотезы.

Пусть предполагается, что данная выборочная совокупность результатов определений концентрации элемента принадлежит к некоторой теоретической генеральной совокупности случайных величин. В этом случае можно выдвинуть гипотезу о том, что среднее из параллельных результатов является оценкой истинного значения (т. е.  $\bar{x}=\xi$ ), а выборочная дисперсия — оценкой генеральной ( $s^2=\sigma^2$ ). Иными словами, при этой гипотезе должны выполняться следующие равенства:

$$E(\bar{x} - \xi) = 0; \quad E(s^2 - \sigma^2) = 0.$$

Поэтому первая из гипотез называется «нуль-гипотезой» и обозначается  $H_0$ .

Альтернативная гипотеза, обозначаемая символом  $\bar{H}$ , предполагает несоответствие выборочных параметров генеральным, а именно  $\bar{x} \neq \xi$ ,  $s^2 \neq \sigma^2$ , или

$$\bar{x} > \xi \quad (\bar{x} < \xi); \quad s^2 > \sigma^2 \quad (s^2 < \sigma^2).$$

Задачу СПГ нельзя решить, не установив *область допустимых значений* результатов и *критическую область*, попадание результатов в которую для данной задачи нежелательно. Например, если содержание примеси в концентрате, пригодном для переработки, должно согласно ТУ лежать в пределах  $0,1 < C < 1,5\%$ , то область допустимых значений является интервал  $0,1-1,5\%$ , а критические области соответствуют концентрациям  $C < 0,1$  и  $C > 1,5\%$ . Если для технологии переработки важен только нижний предел концентраций, то область допустимых значений соответствует  $C \geq 0,1\%$ , а критическая область  $C < 0,1\%$ .

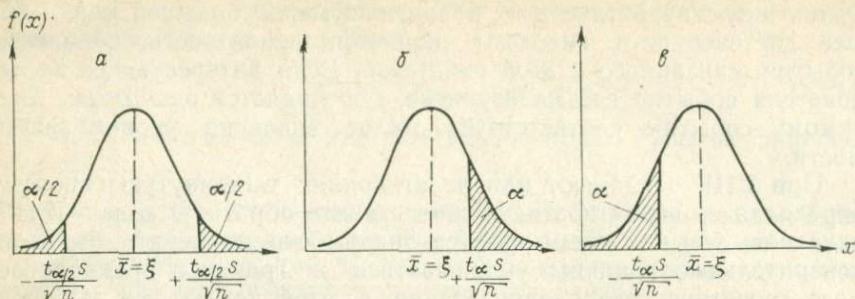


Рис. V-11. Критические области распределения Стьюдента для двусторонней (а) и односторонней (б, в) гипотез.

Исследование областей значений экспериментальных данных приводит к рассмотрению двух типов гипотез: одностороннего и двустороннего. Пусть при СПГ исследуется вопрос, соответствует ли значение среднего экспериментальной выборки генеральной совокупности  $t$ -распределения. Этот же вопрос можно сформулировать иначе: будут ли значения случайного рассеяния величины  $\bar{x}$  лежать в пределах табличных значений  $t$ -критерия согласно выражению (V-25) при заданном уровне значимости  $\alpha$ .

Гипотеза  $H_0$  будет иметь вид равенства  $\bar{x} = \xi$ , гипотеза  $\bar{H}$  — вид неравенства  $\bar{x} \neq \xi$ . Другими словами, исследуется вопрос о вероятности выхода результата за доверительные границы, соответствующие условиям задачи. Если такая вероятность равна или выше доверительной  $P$ , принимается нуль-гипотеза. Если же эта вероятность меньше  $P$ , тогда гипотеза  $H_0$  отвергается. На рис. V-11, а изображена соответствующая вероятностная кривая. Критическая область при выполнении нуль-гипотезы заштрихована. Эта область целиком определяется значением уровня значимости  $\alpha$ . Поскольку в данном случае нас интересует случайное рассеяние, которое находится из выражения (V-25), то критические области расположены симметрично справа и слева от значения  $\bar{x} = \xi$ . Площадь каждой из критических областей равна  $\alpha/2$ . Так, если  $\alpha = 0,05$ , то соответствующие площади равны  $\alpha/2 = 0,025$ . Допустимый разброс согласно выражению (V-25) равен

$$\pm t_{\alpha/2} s / \sqrt{n}. \quad (V-26)$$

Подобная гипотеза называется *двусторонней*, поскольку речь идет о симметричном положении критической области на вероятностной кривой.

Иначе выглядит критическая область, когда исследуется вопрос, будет ли среднее выборки *больше* или *меньше* некоторого значения  $\xi$ , принимаемого нами за генеральное среднее. При этом гипотеза  $H_0$  записывается так же:  $\bar{x} = \xi$ , а гипотеза  $\bar{H}$  в зависимости от задачи представляется неравенством либо  $\bar{x} > \xi$ , либо  $\bar{x} < \xi$ . Эти два случая изображены на рис. V-11, б и в. Из рисунка

видно, что две альтернативные гипотезы совершенно исключают друг от друга, так как их критические области лежат только с одной стороны кривой: либо слева, либо справа. Поэтому такие гипотезы называются *односторонними*. Критическая область для выполнения нуль-гипотезы также определяется избранным уровнем значимости  $\alpha$ . Из рис. V-11 видно, что односторонняя гипотеза является менее строгой, чем двусторонняя, поскольку при одной и той же доверительной вероятности двусторонней соответствует вдвое меньший уровень значимости, чем у односторонней.

Статистическим критерием выполнения альтернативной гипотезы для случая  $\bar{x} > \xi$  является соблюдение неравенства

$$(\bar{x} - \xi)/(s/\sqrt{n}) > t_{\alpha, f}, \quad (V-27)$$

а для случая  $\bar{x} < \xi$  — неравенства

$$(\bar{x} - \xi)/(s/\sqrt{n}) < t_{\alpha, f}. \quad (V-28)$$

Односторонняя гипотеза, так же как и двусторонняя, выполняется (если она верна) в  $(1 - \alpha) \cdot 100\%$  случаев и не выполняется в остальных  $\alpha \cdot 100\%$  случаев. Таким образом, при доверительной вероятности  $P = 0,95$  в 5 случаях из 100 рассеяние параллельных результатов вокруг среднего может попасть в пределы критической области. Следовательно, имеется определенный риск отклонить верную гипотезу  $H_0$ . Это может произойти, например, когда при анализе партии серийных образцов получено некоторое среднее, попадающее в критическую область, хотя на самом деле эта партия удовлетворяет техническим условиям. Разумеется, вероятность получения такого результата очень мала, но все же является конечной величиной, равной уровню значимости. Ошибка отклонения правильной гипотезы носит название *ошибки первого рода*  $\alpha$  или *риска производителя*, так как при такой ошибке страдает тот, кто бракует свои изделия.

Все предыдущие рассуждения справедливы, когда истинное значение  $\xi_0$  параметра генеральной совокупности является хотя и неизвестным, но вполне определенным, однозначным. Однако наиболее часто встречаются задачи, когда из двух (или большего числа) значений  $\xi_0$  и  $\xi_1$  трудно предпочесть одно другому по соображениям его большей достоверности. В этом случае мы рискуем принять нуль-гипотезу  $\bar{x} = \xi_0$ , хотя на самом деле верна другая гипотеза  $\bar{x} = \xi_1$ , т. е. рискуем принять заведомо неверную гипотезу. При этом совершается *ошибка второго рода*, которая определяет *риск заказчика*. Последний получает партию изделий, которые по результатам анализа, казалось бы, соответствуют ТУ, но на самом деле являются браком, так как из-за систематической погрешности истинное значение среднего  $\xi$  смещено относительно  $\xi_0$ . Ошибка второго рода обозначается символом  $\beta$ . При СПГ для исследования контроля качества требуется, чтобы ошибки первого и второго рода были достаточно малыми, т. е. чтобы их вероятности были бы порядка уровня значимости.

Наиболее важные примеры применения статистической проверки гипотез при исследовании результатов спектроаналитических определений приведены в следующей главе.

### § V-6. Логарифмически нормальное распределение

Существуют такие физические величины, результаты измерений которых подчиняются нормальному распределению только после некоторых математических преобразований. Так, результаты измерений концентраций при спектральном анализе подчиняются логарифмически нормальному (логнормальному) распределению, при котором нормальному закону следуют не сами значения концентраций, а их логарифмы. То же относится и к распределению почернений или их преобразований. Природу такой зависимости легко понять, поскольку почернения представляют собой функцию логарифма пропускания (см. с. 10) и связаны такой же зависимостью с интенсивностями. Также и логарифмы концентраций в большинстве методов, описанных в первой части книги, связаны линейно с почернениями или логарифмами интенсивностей. Таким образом, «распределение анализов по величине определяемой концентрации  $C$  должно быть, вообще говоря, логарифмически нормальным, если имеет место нормальное распределение анализов по величине  $\Delta S$ » [20, с. 134].

Логнормальное распределение несимметрично, причем эта несимметричность выражена тем больше, чем больше дисперсия измерений. Наоборот, при коэффициентах вариации, меньших 10 %, логнормальное распределение не отличается заметным образом от нормального. В качестве среднего значения выборки в случае логнормального распределения используется среднее геометрическое

$$\overline{\lg C} = \left( \sum_{i=1}^n \lg C_i \right) / n \quad (\text{V-29})$$

или

$$\tilde{C} = \sqrt[n]{C_1 C_2 \dots C_n}. \quad (\text{V-30})$$

Среднее квадратическое отклонение для логнормального распределения вычисляется для значений логарифмов измерений. Для иллюстрации приведем пример.

Пример V-4. Найдем среднюю квадратическую погрешность определения логарифма граничной концентрации  $\lg C_{\text{гп}}$  при анализе кремния в твердых растворах кремний—германий методом двух нулевых эталонов по аналитической паре линий Si 243,5 нм—Ge 241,7 нм [26]. Результаты занесены в табл. V-1. В третьей графе логарифмы преобразованы таким образом, что все дальнейшие операции проводятся только с мантиссами.

Среднее значение логарифма граничной концентрации

$$\overline{\lg C_{\text{гп}}} = 11,98/10 = 1,198.$$

Т а б л и ц а V-1

Результаты определения логарифма граничной концентрации  $\lg C_{гp}$  при анализе кремния по методу двух нулевых эталонов

Номер спектрограммы	$\lg C_{гp}$	$\lg C_{гp} - 1$	$(\lg C_{гp} - 1)^2$
17	1,20	0,20	0,0400
18	1,16	0,16	0,0256
20	1,20	0,20	0,0400
22	1,21	0,21	0,0441
26	1,16	0,16	0,0256
27	1,20	0,20	0,0400
28	1,21	0,21	0,0441
31	1,16	0,16	0,0256
41	1,22	0,22	0,0484
47	1,26	0,26	0,0676
Сумма	11,98	1,98	0,4010
Квадрат суммы		3,9204	
Среднее	1,198		

Средняя квадратическая погрешность определения логарифма концентрации

$$s_{\lg C} = \sqrt{(1/9) (0,4010 - 3,9204/10)} = 0,032.$$

Средней квадратической погрешности  $s_{\lg C}$  соответствуют следующие доверительные границы для среднего геометрического:

$$\begin{aligned} \delta \overline{\lg C} &= t_{\alpha/2, fs} \lg C / \sqrt{n}; & (V-31) \\ \delta \overline{\lg C}_{гp} &= 2,26 \cdot 0,032 / \sqrt{10} = 0,023; \\ \delta C_{гp} &= 1,055. \end{aligned}$$

Отсюда значения  $\lg C_{гp}$  находятся в пределах

$$1,198 - 0,023 \leq \lg C_{гp} \leq 1,198 + 0,023.$$

Потенцируя, приходим к следующему неравенству:

$$15,77/1,055 \leq C_{гp} \leq 15,77 \cdot 1,055$$

или

$$14,95 \leq C_{гp} \leq 16,64 \text{ \%}.$$

В общем случае при обработке результатов, подчиняющихся логнормальному распределению, доверительные границы вычисляют по неравенству

$$\bar{C} / \delta C \leq C \leq \bar{C} \delta C, \quad (V-32)$$

где  $\delta C$  определяется потенцированием выражения (V-31).

В монографии [20] приведены возможные источники появления логнормального распределения вместо нормального. Кроме упомянутого уже случая большой дисперсии определения это может иметь место при анализе следовых количеств примесей,

лежащих на границе их обнаружения, при измерениях времени, а также при определениях в очень широком интервале концентраций.

Встречаются и такие сложные случаи, когда распределения спектроаналитических результатов не являются ни логнормальными, ни близкими к нормальным\*. В этих случаях строгие статистические критерии можно применять лишь преобразовав данные к виду, соответствующего какому-либо из известных теоретических распределений.

Рекомендуются следующие функции преобразования  $z$  случайных величин, которые приближают распределение последних к нормальному:

- 1) если  $\sigma$  пропорциональна  $\xi^2$ , то  $z = 1/x$ ;
- 2) если  $\sigma$  пропорциональна  $\xi$ , то  $z = \lg x$ ;
- 3) если  $\sigma$  пропорциональна  $\sqrt{\xi}$ , то  $z = \sqrt{x}$ .

Однако большое разнообразие практических задач не дает возможности привести какую-либо общую схему подобных преобразований.

## § V-7. Линейная корреляция

Между двумя независимыми величинами может иметь место чисто случайная (стохастическая) связь. Ее мерой служит так называемая *корреляция*. Типичным примером такой связи является свойство гомологичности аналитической пары спектральных линий. Линии этой пары принадлежат двум разным элементам, обладающим близкими (но не одинаковыми) спектроскопическими характеристиками и имеющим разные физико-химические свойства и другие признаки. Все это позволяет считать поведение обоих элементов в плазме источника возбуждения независимым друг от друга. Тем не менее одинаковая реакция (отклик) интенсивностей или почернений обеих линий на изменение условий возбуждения свидетельствует о том, что между этими интенсивностями существует определенная корреляционная связь. Изучение степени гомологичности аналитических пар линий с помощью построения так называемых «диаграмм рассеяния» описано в работе [43].

В дальнейшем речь будет идти только о линейной корреляции двух величин. Сила стохастической связи определяется *коэффициентом корреляции*  $\rho$ . Коэффициенту  $\rho$  для двух генеральных совокупностей, связь между которыми исследуется, соответствует *выборочный коэффициент корреляции*  $r$ . При этом предполагается, что обе генеральные совокупности подчиняются нормальному распределению.

\* Результаты полуколичественных методов спектрального анализа, например метода Клера, описанного на с. 144, подчиняются распределению Пуассона или близкому к нему распределению.

Коэффициент корреляции может принимать следующие значения.

1.  $r=0$ . Это значение соответствует отсутствию линейной связи между исследуемыми величинами.

2.  $r=-1$ . Между обеими величинами существует линейная связь, причем с увеличением (уменьшением) одной из величин другая уменьшается (увеличивается).

3.  $r=+1$ . Между обеими величинами существует линейная связь, причем с увеличением (уменьшением) одной из них другая также увеличивается (уменьшается).

4. Наиболее часто встречается случай, когда  $r$  лежит в интервале  $-1 < r < +1$ . Здесь уже судить о корреляции можно лишь с точки зрения большей или меньшей вероятности случайной связи, т. е. путем статистической проверки гипотез. Нуль-гипотезой является условие  $r=0$ , а гипотезой  $H$  — условие  $r \neq 0$  (наличие связи).

Качественный характер связи между величинами  $x$  и  $y$  можно выявить, откладывая на графике в координатах  $x, y$  точки, соответствующие парам исследуемых величин  $x_1, y_1; x_2, y_2; x_3, y_3 \dots$  При идеальных условиях наличия линейности ( $r=1$ ) все точки укладываются на прямую, проходящую под углом  $45^\circ$  из начала координат. При менее тесной связи этот угол может меняться.

— Экспериментальные точки будут укладываться на прямую лишь в том случае, если отсутствует случайное рассеяние результатов. При наличии такого рассеяния экспериментальные точки в плоскости  $\{xy\}$  образуют *эллипс рассеяния*. Площадь этого эллипса и угол наклона его главной оси характеризуют корреляционную связь, а его полуоси определяются соответствующими дисперсиями случайного рассеяния. Можно показать, что уравнение эллипса рассеяния имеет вид

$$\psi^2/\sigma_1^2 + \varphi^2/\sigma_2^2 = \chi_P^2, \quad (\text{V-33})$$

где  $\psi$  и  $\varphi$  — новые переменные, полученные из величин  $x$  и  $y$  путем ортогонального преобразования системы координат.

В результате такого преобразования главная ось эллипса находится под углом  $\omega$  к оси абсцисс, как это показано на рис. V-12. Постоянные  $\sigma_1^2$  и  $\sigma_2^2$  зависят от коэффициента корреляции и дисперсий рассеяния  $s_x^2$  и  $s_y^2$  величин  $x$  и  $y$ . Значение  $\chi_P^2$  критерия Пирсона для данного значения  $r$  определяет (при двух степенях свободы) контур эллипса, т. е. количество экспериментальных точек, которые при уровне значимости  $\alpha$  лежат внутри этого контура. При  $\alpha=0,05$  критерий  $\chi_{0,95}^2 = 5,991$ , а при  $\alpha=0,1$   $\chi_{0,95}^2 = 4,61$  (см. прил. 5).

Ниже приведены формулы для вычисления коэффициента корреляции.

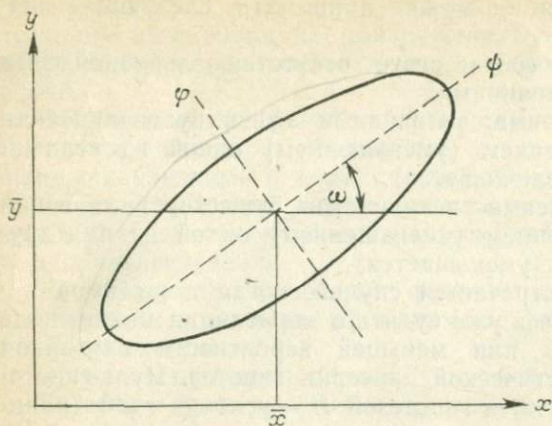


Рис. V-12. Эллипс рассеяния экспериментальных точек двух коррелирующих случайных величин  $x$  и  $y$ .

### 1. Ковариация двух независимых величин $x$ и $y$

$$\begin{aligned} \text{cov} \{x, y\} &= \frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \right] = \\ &= \frac{1}{n-1} \left[ \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{n} - \bar{x} \bar{y} \right], \end{aligned} \quad (\text{V-34})$$

где  $n$  — объем выборки.

2. Выборочный коэффициент корреляции определяется по следующим формулам:

$$r = \frac{\text{cov} \{x, y\}}{s_x s_y}; \quad (\text{V-35a})$$

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[ n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[ n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}}; \quad (\text{V-356})$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{n(n-1) \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (\text{V-35b})$$

где  $s_x$  и  $s_y$  — средние квадратические погрешности рассеяния величин  $x$  и  $y$ .

Программа для расчета значения  $r$  по формуле (V-356) на микрокалькуляторах приведена в прил. 12.

3. Критерий значимости коэффициента корреляции при статистической проверке гипотез о наличии корреляционной связи

определяется по таблицам распределения коэффициента  $r$  (прил. 6). Распределение коэффициента  $r$  зависит от числа степеней свободы и уровня значимости  $\alpha$ . Если значение  $r$ , полученное согласно формулам (V-35а)—(V-35в), больше табличного, то, следовательно, между величинами  $x$  и  $y$  весьма вероятно линейная связь. Если же принимается гипотеза  $r=0$ , то либо такая связь отсутствует, либо эта связь не носит линейный характер.

4. Тангенс угла наклона  $\omega$  между главной осью эллипса и осью абсцисс вычисляется по формуле

$$\operatorname{tg} 2\omega = 2rs_x s_y / (s_x^2 - s_y^2). \quad (\text{V-36})$$

5. Вычисление параметров эллипса  $\sigma_1^2$  и  $\sigma_2^2$  проводится путем решения системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} (\sigma_1 + \sigma_2)^2 &= s_x^2 + s_y^2 + 2s_x s_y \sqrt{1 - r^2}; \\ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 &= s_x^2 + s_y^2 - 2s_x s_y \sqrt{1 - r^2}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{V-37})$$

6. Длина полуосей  $\psi$  и  $\phi$  вычисляется последовательно из уравнения (V-33) при условиях  $\phi=0$  и  $\psi=0$  соответственно.

7. Площадь эллипса задается формулой

$$A = s_x s_y \sqrt{1 - r^2}. \quad (\text{V-38})$$

Площадь эллипса пропорциональна совместной дисперсии обеих коррелирующих величин. Чем меньше эта площадь, тем меньше рассеяние точек, т. е. тем больше экспериментальных точек находится внутри эллипса при заданной доверительной вероятности. Площадь  $A$ , таким образом, является аналогом дисперсии, но для случая двумерного случайного рассеяния.

Методами корреляционного анализа можно сравнивать несколько систем пар случайных величин. Так, можно исследовать степень гомологичности различных аналитических пар линий по методике, приведенной на с. 139, используя в качестве статистических критериев площади эллипсов рассеяния для каждой из аналитических пар. Часто при сравнении эллипсов оказывается, что объемы сравниваемых выборок или дисперсий  $s_x^2$  и  $s_y^2$  различаются. При этом корректное применение статистических критериев сравнения возможно лишь в случае, когда статистические веса этих различных по абсолютным значениям величин одинаковы. Последнее условие выполнить очень трудно. В работе [48] предлагается при СПГ в этих случаях переходить к сравнению некоторых эквивалентных площадей, переводя значения  $x$  и  $y$  в проценты от их средних значений:

$$p_i = (x_i/\bar{x}) \cdot 100; \quad q_i = (y_i/\bar{y}) \cdot 100. \quad (\text{V-39})$$

Подставляя эти равенства в формулу (V-38), получаем выражение для эквивалентной площади эллипса:

$$A_{\text{эKB}} = [s_x s_y \sqrt{1 - r^2} / (\bar{x}\bar{y})] \cdot 10^4. \quad (\text{V-40})$$

Сравнение площадей эллипсов проводится на основании  $F$ -критерия по формуле

$$F = (s_x s_y \sqrt{1 - r^2})' / (s_x s_y \sqrt{1 - r^2})''; \quad (\text{V-41})$$

при одинаковом весе наблюдений или для эквивалентных площадей

$$F = [s_x s_y \sqrt{1 - r^2} / (\bar{x}\bar{y})]' / [s_x s_y \sqrt{1 - r^2} / (\bar{x}\bar{y})]'' . \quad (\text{V-42})$$

В последних выражениях один и два штриха соответствуют сравниваемым системам, а  $F$ -критерий берется для числа степеней свободы  $n_1 - 2$  числителя и  $n_2 - 2$  знаменателя ( $n_1$  и  $n_2$  — количество точек, по которым строятся эллипсы для систем с одним и двумя штрихами).

## § V-8. Регрессионный анализ

В отличие от корреляции, т. е. связи между статистически независимыми величинами, связь зависимых между собой величин носит название *регрессии*. Эта связь выражается в виде математической формулы — *уравнения регрессии*. В соответствии с выбором того или иного вида уравнения регрессии оно описывает исследуемый процесс с большей или меньшей степенью точности. Задача регрессионного анализа состоит, во-первых, в определении параметров уравнения — *коэффициентов регрессии* и, во-вторых, в оценке степени адекватности полученного уравнения, т. е. соответствия данной математической модели экспериментальным данным. В случаях, когда экспериментальные данные можно описать несколькими разными по форме уравнениями, регрессионный анализ позволяет оценить адекватность каждой модели и выбрать такое уравнение регрессии, которое обладает минимальной дисперсией адекватности.

Мы будем рассматривать только линейную связь между зависимыми величинами, т. е. решать задачи линейного регрессионного анализа. Если модель представляет собой полином некоторой степени относительно независимой переменной, то регрессионный анализ все равно будет линейным по отношению к коэффициентам регрессии. Такой регрессионный анализ называется *множественным*. Один из примеров такого анализа приведен на с. 151.

**Метод наименьших квадратов.** Линейный регрессионный анализ проводится статистическими методами с использованием метода наименьших квадратов (МНК). Согласно МНК коэффициенты регрессии определяются таким образом, что мерой соответствия модели экспериментальным данным является мини-

мальное значение квадрата отклонения этих данных от значения, полученного согласно уравнению.

Пусть найдено уравнение регрессии

$$\hat{y} = \hat{a} + \hat{b}x, \quad (\text{V-43})$$

в котором величины, отмеченные условным знаком, являются расчетными, т. е. некоторыми статистическими оценками истинных значений  $y$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  для истинного уравнения регрессии

$$y = \alpha + \beta x.$$

Если экспериментальные значения функции обозначить через  $y_i$ , то условия МНК могут быть написаны в виде

$$\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{a} - \hat{b}x_i)^2 = \min. \quad (\text{V-44})$$

Суммирование в выражении (V-44) производится по всем  $m$  экспериментальным точкам. При этом обычно предполагается, что общее количество таких точек больше числа определяемых параметров  $a$  и  $b$ .

Минимуму выражения (V-44) соответствуют условия

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a} \left[ \sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2 \right] &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial b} \left[ \sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2 \right] &= 0. \end{aligned}$$

Дифференцирование приводит непосредственно к системе нормальных МНК-уравнений

$$ma + b \sum_{i=1}^m x_i = \sum_{i=1}^m y_i; \quad (\text{V-45})$$

$$a \sum_{i=1}^m x_i + b \sum_{i=1}^m x_i^2 = \sum_{i=1}^m x_i y_i,$$

из которых легко определить коэффициенты регрессии

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^m x_i \right)^2}; \quad (\text{V-46})$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i}{m}. \quad (\text{V-47})$$

Дисперсии определения коэффициентов  $b$  и  $a$  вычисляются по формулам

$$s_b^2 = \frac{ms_{ад}^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^m x_i \right)^2}; \quad (V-48)$$

$$s_a^2 = - \frac{s_{ад}^2 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = \frac{s_b^2 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m}. \quad (V-49)$$

Обе дисперсии имеют число степеней свободы  $f = m - 2$ . Величина  $s_{ад}^2$  является дисперсией отклонения расчетных данных от экспериментальных (*дисперсия адекватности*) также с числом степеней свободы  $f = m - 2$  и определяется из выражения [20]

$$s_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m - 2}. \quad (V-50)$$

После вычисления коэффициентов регрессии определяют их статистическую значимость. Смысл такой проверки заключается в том, чтобы выяснить, насколько коэффициент  $a$  отличается от нуля, а коэффициент  $b$  от единицы. В первом случае прямая  $y = a + bx$  при  $a = 0$  получает вид  $y = bx$ , а во втором (при  $b = 1$ ) вид  $y = a + x$ .

Наиболее просто значимость коэффициентов линейной регрессии определяется путем вычисления доверительных границ для  $a$  и  $b$ . При этом используется критерий Стьюдента (V-25). Доверительные границы  $\Delta a$  и  $\Delta b$  вычисляются по формулам

$$\Delta a = \pm t_{\alpha/2} \cdot f s_a; \quad (V-51)$$

$$\Delta b = \pm t_{\alpha/2} \cdot f s_b. \quad (V-52)$$

Коэффициенты регрессии считаются значимыми при уровне значимости  $\alpha$ , если выполняются условия  $\hat{a} > \Delta a$  и  $\hat{b} > \Delta b$ .

Линейная регрессия при  $a = 0$ . Если коэффициент  $a$  оказался незначимым, то уравнение прямой регрессии принимает вид  $y = bx$ .

Тогда выражения для вычисления  $b$ ,  $s_b^2$  и  $s_{ад}^2$  упрощаются:

$$b = \left( \sum_{i=1}^m x_i y_i \right) / \sum_{i=1}^m x_i^2; \quad (V-53)$$

$$s_b^2 = s_{ад}^2 / \sum_{i=1}^m x_i^2; \quad (V-54)$$

$$s_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m - 1}. \quad (V-55)$$

Обе дисперсии имеют число степеней свободы  $f = m - 1$ , т. е. на одну больше, чем в выражении (V-50), поскольку одна из двух связей уже не затрачивается на определение коэффициента  $a$ .

Доверительные границы для оценки коэффициента  $b$  имеют вид

$$\Delta b = \pm t_{\alpha/2, f} s_b. \quad (\text{V-56})$$

Оценка адекватности уравнения регрессии.

Отклонение расчетного значения  $\hat{y}$  от экспериментального  $y$  может возникнуть по двум причинам: либо потому, что избранная модель несовершенна, либо вследствие случайных погрешностей измерения величин. Поэтому оценка адекватности модели сводится к сравнению значений дисперсии адекватности  $s_{\text{ад}}^2$  и дисперсии воспроизводимости при измерении  $s_y^2$ .

Для оценки адекватности необходимо произвести следующие операции.

1. Вычислить дисперсию воспроизводимости по формулам

$$s_y^2 = \left[ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \right] / [m(n-1)] \quad (\text{V-57a})$$

или (что проще для расчетов на микрокалькуляторах)

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \sum_{i=1}^m \left( \sum_{j=1}^n y_{ij} \right)^2 / n}{m(n-1)}, \quad (\text{V-57б})$$

где  $i=1, 2, \dots, m$  — число точек на линии регрессии;  $j=1, 2, \dots, n$  — число параллельных измерений в каждой точке.

Если в каждой из точек число измерений  $n_i$  разное, то для расчета значения  $s_y^2$  удобна формула

$$s_y^2 = \left[ \sum_{i=1}^m (n_i - 1) s_i^2 \right] / \left( \sum_{i=1}^m n_i - m \right) \quad (\text{V-57в})$$

при числе степеней свободы  $f = \sum_{i=1}^m n_i - m$ .

2. Вычислить дисперсию адекватности  $s_{\text{ад}}^2$ , для чего:

а) найти согласно уравнению (V-43) расчетные значения  $\hat{y}_i$  при заданных в эксперименте значениях  $x_i$ ;

б) найти отклонения  $\hat{y}_i$  от средних значений  $\bar{y}_i$  величины  $y$  в каждой  $i$ -й точке;

в) вычислить дисперсию адекватности

$$s_{\text{ад}}^2 = \left[ \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \right] / (m - 2).$$

### 3. Проверить адекватность по $F$ -критерию

$$F = s_{ад}^2 / s_y^2. \quad (V-58)$$

Число степеней свободы числителя равно  $m - 2$ , а знаменателя  $m(n - 1)$ . Если значение, полученное согласно выражению (V-58), меньше табличного  $F_{m-2; m(n-1)}$  при избранном уровне значимости, то уравнение регрессии адекватно описывает экспериментальные результаты. В противном случае следует предложить другой вид математической модели и исследовать новое уравнение регрессии.

Доверительные границы для линии регрессии. Уравнение регрессии представляет собой уравнение прямой линии. Поэтому расчет значений  $\hat{y}$  можно проводить как по формулам МНК, так и графически, снимая с прямой регрессии значения  $\hat{y}_i$ , соответствующие заданным значениям  $x_i$ . Статистический анализ коэффициентов регрессии дает возможность определить пределы изменения углового коэффициента и отрезка на оси ординат для линии регрессии, а исследование адекватности уравнения регрессии позволяет оценить степень отклонения экспериментальных точек от этой линии.

Нетрудно показать, что выражение (V-43) можно преобразовать к виду

$$\hat{y} = \hat{a} + \hat{b}x = \bar{y} + \hat{b}(x - \bar{x}), \quad (V-59)$$

где  $\bar{y}$  и  $\bar{x}$  — средние значения величин  $y$  и  $x$  в исследуемой области измерений.

Уравнение (V-59) удобнее для определения доверительных границ линии регрессии, чем уравнение (V-43), так как содержит оценку только одного коэффициента регрессии  $\hat{b}$ .

Аналитический расчет доверительных границ производится по формуле

$$\Delta y_k = \pm t_{\alpha/2, f} s_{ад} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{m(x_k - \bar{x})^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}}. \quad (V-60)$$

Эта формула — уравнение двух гипербол, внутри которых расположена область допустимых значений  $y$  для точек, с вероятностью  $P = 1 - \alpha$  укладывающихся на прямую регрессии. Размер этой области согласно формуле (V-60) зависит от числа точек, по которым определяется уравнение, и от того, насколько исследуемое значение переменной  $x_k$  удалено от среднего  $\bar{x}$ . При значениях  $x_k$ , близких к  $\bar{x}$ , сохраняются наиболее узкие границы рассеяния оценки

$$\Delta y = \pm t_{\alpha/2, f} s_{ад} / \sqrt{m}.$$

Наоборот, крайние точки прямой регрессии при одном и том же уровне значимости будут иметь большее рассеяние. Этот важный вывод из формулы (V-60) имеет следующее практическое приложение при планировании эксперимента по градуировке методов количественного спектрального анализа. *Эталонным точкам, лежащим на концах интервала концентраций, следует придавать больший статистический вес, а именно: число параллельных спектров для крайних эталонов следует увеличить по сравнению с числом спектров для тех эталонов, которые расположены ближе к среднему значению логарифма концентраций*  $\overline{\lg C} \quad \overline{[\lg C]} =$   
 $= (\sum_{i=1}^m \lg C_i) / m$ , где  $m$  — число эталонов].

Отметим, что здесь речь идет о доверительных границах графика для точек, соответствующих сигналам эталонов. Реальные аналитические сигналы проб испытывают гораздо большее рассеяние, поскольку случайных факторов, влияющих на рассеяние, у проб значительно больше, чем у эталонов.

**Множественная линейная регрессия.** Если величина  $y$  зависит линейно от нескольких независимых переменных  $x_1, x_2, x_3, \dots$ , определение коэффициентов регрессии проводится по МНК способом, аналогичным описанному для одной независимой переменной. Применяя МНК, получают систему из такого числа нормальных уравнений, сколько коэффициентов регрессии следует определить. Так, для модели

$$y = a + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (V-61)$$

после дифференцирования по  $a, b_1$  и  $b_2$  получим систему из трех нормальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} ma + b_1 \sum_{i=1}^m x_{1i} + b_2 \sum_{i=1}^m x_{2i} &= \sum_{i=1}^m y_i; \\ a \sum_{i=1}^m x_{1i} + b_1 \sum_{i=1}^m x_{1i}^2 + b_2 \sum_{i=1}^m x_{1i} x_{2i} &= \sum_{i=1}^m x_{1i} y_i; \\ a \sum_{i=1}^m x_{2i} + b_1 \sum_{i=1}^m x_{1i} x_{2i} + b_2 \sum_{i=1}^m x_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^m x_{2i} y_i. \end{aligned} \right\} \quad (V-62)$$

Решая эту систему, определяют  $a, b_1$  и  $b_2$ . Аналогично можно получить систему из четырех нормальных уравнений для модели с тремя независимыми переменными и т. д.

Как будет показано в гл. VIII, множественная линейная регрессия с успехом применяется в задачах построения статистических моделей при планировании спектроаналитических экспериментов. С помощью таких моделей можно представить зависимость исследуемой величины (например, концентрации или разности почернений) от различных влияющих факторов. В случае адекватности этих моделей полученные уравнения регрессии яв-

ляются удобной формой количественного учета подобных влияний, а также расчетными формулами для определения концентраций.

Выражения (V-46) и (V-47) значительно упрощаются, если независимые переменные удовлетворяют следующим условиям:

а) симметричности

$$\sum_{i=1}^m x_i = 0; \quad (V-63)$$

б) нормировки (для  $x_i = +1$  или  $x_i = -1$ )

$$\sum_{i=1}^m x_i^2 = m. \quad (V-64)$$

Эти два условия обычно выполняются, если соответствующим образом закодировать независимые переменные  $x$  и провести планирование эксперимента, как это указано на с. 153. В соответствии с условиями (V-63) и (V-64) выражения для расчета коэффициентов регрессии принимают следующий вид:

$$a = \left( \sum_{i=1}^m y_i \right) / m = \bar{y}; \quad (V-65)$$

$$b_k = \left( \sum_{i=1}^m x_{ki} y_i \right) / \sum_{i=1}^m x_{ki}^2. \quad (V-66)$$

Следует отметить, что выражение (V-66) справедливо как для линейной регрессии относительно одной независимой переменной, так и для определения частных коэффициентов множественной линейной регрессии.

## ГЛАВА VI

### СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

#### § VI-1. Расчет результата анализа и оценка его погрешности. Корректная запись результатов аналитических определений

Рассмотренные в предыдущей главе основные положения статистики позволяют применить критерии для оценки наиболее вероятного результата определения и его погрешности. При этом предполагается, что процесс химического или спектроаналитического определения концентрации представляет собой получение некоторой выборки из случайных величин—результатов измерений, к которым в полной мере можно применить все закономерности выборочного статистического метода. В большинстве случаев количество параллельных определений для одной и той же

анализируемой пробы (т. е. объем выборки) равно двум или более, что позволяет не только с достаточной достоверностью оценить результат определения, но и провести необходимую проверку тех или иных статистических гипотез.

Оценкой математического ожидания результата является среднее арифметическое  $\bar{x}$ . Для спектроаналитических задач, в которых значения определяемых концентраций подчиняются логнормальному распределению, такой оценкой наиболее вероятного значения является среднее геометрическое [6, 20]. В § V-6 приведен численный пример определения среднего геометрического.

Для статистических исследований наиболее важной характеристикой рассеяния является дисперсия. В большинстве численных примеров и расчетных формул будет представлена именно эта величина. Среднюю квадратическую погрешность всегда можно получить по заданной дисперсии путем извлечения квадратного корня.

Вычисление дисперсии. Эту операцию можно проводить несколькими способами. Наиболее употребительными являются следующие.

1. Определение дисперсии по значениям отклонения от среднего.
2. Определение дисперсии по сумме значений измеряемых величин и сумме их квадратов.

Пример VI-1. В табл. VI-1 приведены результаты определения содержания бора по методу, разработанному ВИМС, в турмалинсодержащих алюмосиликатах с использованием воздушного дутья, по А. К. Русанову [29]. Для определения погрешности метода и оценки его правильности проба, содержащая 0,035 % бора, была проанализирована 20 раз. Во второй графе таблицы приведены результаты определений. В последующих двух графах указаны значения отклонений от среднего и квадраты этих отклонений для каждого из параллельных определений. В следующих двух графах помещены значения концентраций, кодированные согласно выражению  $S_{\text{код}}=1000(C-0,03)$ , и квадраты этих кодированных концентраций. Кодирование проведено с целью упрощения записи и вычислений.

Выборочная дисперсия при ее определении по значениям отклонений от среднего вычисляется по формуле (V-17) и для данных таблицы равна

$$s_1^2 = (1/19) \cdot 129 \cdot 10^{-6} = 6,79 \cdot 10^{-6}.$$

Второй метод определения дисперсии предполагает использование формулы (V-18):

$$s_2^2 = (1/19) (679 - 105^2/20) \cdot 10^{-6} = 6,724 \cdot 10^{-6}.$$

Оба вычисленных значения дисперсии близки между собой, однако предпочтение следует отдать результату второго метода, который неотягощен погрешностями округления.

Средняя квадратическая погрешность составляет  $2,6 \cdot 10^{-3} \%$  для первого и  $2,59 \cdot 10^{-3} \%$  для второго способа расчета. Соответствующие коэффициенты вариации согласно формуле (V-5а) имеют значения

$$v_1 = (0,0026/0,035) \cdot 100 = 7,5 \%;$$

$$v_2 = (0,00259/0,035) \cdot 100 = 7,4 \%.$$

Таблица VI-1

## Определение содержания бора в алюмосиликатах

Номер анализа	Найдено бора $C$ , %	$C - C^0$	$(C - C^0)^2$ , $10^{-6}$	Кодированная концентрация бора $C_{\text{код}}$	$C^2_{\text{код}}$	$(C/\bar{C} - 1)^2$ , $10^{-3}$
1	0,034	-0,001	1	4	16	1,257
2	0,033	-0,002	4	3	9	4,074
3	0,034	-0,001	1	4	16	1,257
4	0,035	0,000	0	5	25	0,050
5	0,039	+0,004	16	9	81	11,317
6	0,035	0,000	0	5	25	0,050
7	0,032	-0,003	9	2	4	8,500
8	0,032	-0,003	9	2	4	8,500
9	0,039	+0,004	16	9	81	11,317
10	0,033	-0,002	4	3	9	4,074
11	0,034	-0,001	1	4	16	1,257
12	0,037	+0,002	4	7	49	2,465
13	0,035	0,000	0	5	25	0,050
14	0,038	+0,003	9	8	64	6,086
15	0,038	+0,003	9	8	64	6,086
16	0,032	-0,003	9	2	4	8,500
17	0,035	0,000	0	5	25	0,050
18	0,035	0,000	0	5	25	0,050
19	0,041	+0,006	36	11	121	26,608
20	0,034	-0,001	1	4	16	1,257
Сумма	0,705	—	129	105	679	102,812

При всех вычислениях число значащих цифр дисперсий следует брать на одну больше, чем в исходных результатах. В противном случае возможны большие погрешности при возведении чисел в квадрат и при извлечении корня.

Для оценки доверительных границ, в которых находятся математические ожидания результатов, следует задаться значением доверительной вероятности. Тогда доверительные границы вычисляются по  $t$ -критерию согласно выражению (V-25). Из прил. 3 находим значение критерия для числа степеней свободы  $f=19$  при доверительной вероятности  $P=0,95$  (т. е. при уровне значимости 0,05). Для этих условий  $t_{\text{табл}}=2,09$ . Заметим, что это значение близко к 1,96, т. е. к значению  $u$ -критерия для нормированного распределения. Эта близость объясняется тем, что мы имеем дело с выборкой большого объема.

В зависимости от аналитической задачи доверительные границы можно построить по-разному. Так, для единичного результата эти границы равны

$$\Delta C = \pm 2,09 \cdot 0,0026 = \pm 0,0054 \text{ или } 0,03 \leq \bar{C} \leq 0,04 \text{ \%}.$$

В пределах указанных границ должны находиться 95 резуль-

татов из 100. Из табл. VI-1 видно, что все результаты укладываются в эти доверительные границы.

Увеличение числа параллельных согласно формуле (V-20) снижает значение единичного стандартного отклонения, т. е. уменьшает доверительные границы. Однако это прежде всего касается оценки сходимости результатов. Поскольку межлабораторные систематические составляющие погрешности анализа часто намного превышают его случайную составляющую, сужение доверительных границ путем увеличения числа параллельных не всегда приводит к улучшению точности.

Вычисление относительного стандартного отклонения и коэффициента вариации. Для прямых методов исследования состава, например классического химического анализа, в широком интервале концентраций стандартная погрешность  $s$  остается постоянной, а величины  $s_r$  и  $v$  зависят от концентрации. Наоборот, для инструментальных методов анализа состава величины  $s_r$  и  $v$  мало меняются в зависимости от значения концентрации, а величина  $s$  зависит (часто линейно) от среднего. Поэтому коэффициент вариации и относительное стандартное отклонение являются наиболее корректными метрологическими характеристиками для оценки воспроизводимости спектрального анализа.

Значения  $v$  или  $s_r$  вычисляют согласно формулам (V-5a) и (V-5b). По известным значениям этих величин легко вычислить значение стандартного отклонения, соответствующее искомой средней величине  $\bar{x}$ . Этим способом часто пользуются также при построении доверительных границ  $\Delta x$  среднего для конкретной методики, метрологические характеристики воспроизводимости которой задаются значениями  $s_r$  или  $v$ :

$$\Delta x = \pm s_r t \bar{x} = \pm v t \bar{x} / 100. \quad (\text{VI-1})$$

Так, в примере VI-1 доверительные границы  $\Delta C_n$  будут равны

$$\Delta C_n = \pm 0,075 \cdot 0,035t = \pm 0,0026t.$$

За эти границы не должно выходить 95 % результатов в выборке.

Как было показано на с. 104, результатам спектрального анализа свойственно логнормальное распределение. Поэтому расчет характеристик воспроизводимости ( $s^2$ ,  $s_r$  или  $v$ ) затруднен, если результаты определений (или аналитические сигналы), по которым производится расчет, различаются более чем в 3—5 раз. В таких случаях указанные характеристики можно вычислить для отклонений отношений  $C_i/\bar{C}$  от единицы. Дисперсия  $s_R^2$  таких отклонений имеет вид

$$s_R^2 = \sum_{i=1}^n (C_i/\bar{C} - 1)^2 / (n - 1). \quad (\text{VI-2})$$

Так как

$$s_R^2 = s^2 / \bar{C}^2,$$

значение  $s^2$  получается из формулы (VI-2) умножением дисперсии  $s_R^2$  на квадрат среднего  $\bar{C}^2$ , а значение  $s = s_R \bar{C}$ .

Пример VI-1 (окончание). В последнем столбце табл. VI-1 приведены значения квадратов отклонений от единицы отношения содержания бора в параллельных определениях к среднему значению. Согласно формуле (VI-2) имеем

$$s_R^2 = 102,812 \cdot 10^{-3} / 19 = 0,00541;$$

$$s_R = 0,0736.$$

Так как  $\bar{C} = 0,03525$  %, то  $(s_r)_R = 0,0736 / 0,03525 = 2,09$ .

Соответственно натуральные значения дисперсии (в единицах измеряемых величин) определения концентрации  $s^2$  и коэффициента вариации  $v$  равны

$$s^2 = 0,00541 \cdot 0,03525^2 = 6,722 \cdot 10^{-6};$$

$$v = 100 \cdot 2,09 \cdot 0,03525 = 7,36,$$

что в пределах погрешности округлений совпадает с числами на с. 117.

Можно использовать дисперсию  $s_R^2$  для оценки фактической воспроизводимости метода анализа в широком интервале содержаний на основании измерений не менее 8—10 проб, дисперсии которых вычисляют по 3—5 параллельным согласно формуле (VI-2). Тогда общая дисперсия воспроизводимости

$$(s_R^2)_{\text{общ}} = \left( \sum_{j=1}^k s_{Rj}^2 \right) / k,$$

где  $k$  — число исследуемых проб.

Извлекая корень квадратный из  $(s_R^2)_{\text{общ}}$ , мы получаем фактическое значение стандартного отклонения отношения  $C_j / \bar{C}$  от единицы, т. е.  $s_r$  (или  $v$ ) для исследуемого метода анализа. Натуральное значение дисперсии при этом получить невозможно. В среднем для конкретной  $j$ -й пробы эта дисперсия будет равна произведению  $(s_R^2)_{\text{общ}}$  на  $\bar{C}_j^2$ .

Запись окончательного результата. Результат должен содержать все метрологические характеристики, необходимые для его использования. Кроме значений среднего и стандартной погрешности (или коэффициента вариации) следует обязательно указать число параллельных  $n$ . Результат может быть записан либо без указания доверительных границ, например в виде

$$\bar{C} = 0,0350 \% \quad (s = 0,0026; n = 20),$$

либо с доверительными границами:

$$\bar{C} = 0,0350 \pm 0,0012 \% \quad [s = 0,0026; n = 20;$$

$$\alpha = 0,05 \text{ (или } P = 0,95)].$$

В последнем случае необходимо также указать избранный уровень значимости или доверительную вероятность.

## § VI-2. Оценка пригодности экспериментальных данных и исключение выделяющихся результатов

Результат определения, выходящий за доверительные границы, должен быть исключен из дальнейшего рассмотрения. При этом могут использоваться различные статистические критерии. Следует четко себе представлять, что наряду с грубыми промахами, которые не подчиняются закономерностям случайных распределений, могут иметь место результаты, выходящие за доверительные границы благодаря конечному значению уровня значимости. Чем больше объем выборки, тем больше вероятность появления выделяющихся результатов.

До сих пор теория и прикладные методы исключения выделяющихся результатов разработаны слабо. Сложность СПГ в этих случаях заключается в том, что исследуемая выборка может не следовать распределению, которое предполагается при оценке аномальных результатов. С другой стороны, отбрасывание одного или нескольких результатов приводит к уменьшению числа измерений, по которому определяются среднее и погрешность определения, т. е. ведет к потере информации.

Устранение промахов достаточно корректно проводится с помощью критерия «трех сигм». Действительно, уровень значимости, равный 0,003, достаточно мал, и появление отклонения от среднего, большего  $\pm 3\sigma$ , является указанием на наличие грубого промаха.

Оценка пригодности при малом числе измерений. I. Число параллельных равно двум. Для такого малого числа степеней свободы предлагается [2] использовать критерий значимости  $4s$ . При этом предполагается, что известны либо средняя квадратическая погрешность метода  $s$ , либо коэффициент вариации  $v$ . Оценку пригодности проводят в такой последовательности.

1. Находят среднее двух результатов.
2. Определяют разность между результатами  $d = x_1 - x_2$ .
3. Абсолютное значение разности сопоставляют со значением  $4s$ .
4. Если разность  $d < 4s$ , полагают годными оба результата; если же эта разность больше, проводят еще два определения. Тогда по выборке из четырех результатов определяют общее сред-

нее и проверяют абсолютные отклонения от этого среднего по критерию  $3s$ .

5. Исключению подлежат те из результатов, для которых отклонения от среднего больше  $3s$ .

Пример VI-2. Определяется содержание титана в породе по методу, коэффициент вариации которого  $v=8\%$ . Получено два параллельных результата  $C_1=1,17\%$  и  $C_2=1,73\%$ . Проверяем пригодность полученных результатов. Вычисляем

$$\bar{C} = (1,17 + 1,73)/2 = 1,45;$$

$$s = v\bar{C}/100 = 8 \cdot 1,45/100 = 0,116 \%;$$

$$4s = 4 \cdot 0,116 = 0,464 \%.$$

Разность между результатами  $d=1,73-1,17=0,56$ . Так как  $0,56 > 0,464$ , пробу анализируем заново двукратно. Получаем результаты  $C_3=1,43\%$  и  $C_4=1,23\%$ . Находим среднее из четырех результатов:

$$\bar{C} = (1,17 + 1,73 + 1,43 + 1,23)/4 = 1,39 \%.$$

Соответствующие отклонения от среднего равны

$$d_1 = |1,17 - 1,39| = 0,22; \quad d_2 = |1,73 - 1,39| = 0,34;$$

$$d_3 = |1,43 - 1,39| = 0,04; \quad d_4 = |1,23 - 1,39| = 0,16.$$

Тогда средняя квадратическая погрешность

$$s = 8 \cdot 1,39/100 = 0,111 \%; \quad 3s = 3 \cdot 0,111 = 0,333 \%.$$

Из четырех разностей лишь  $d_2 > 0,333$ . Отбрасывая второй результат, получаем

$$\bar{C} = (1,17 + 1,43 + 1,23)/3 = 1,28 \%;$$

$$s = 8 \cdot 1,28/100 = 0,102 \%.$$

Окончательная запись результата:

$$\bar{C} = 1,28 \%; \quad s = 0,10; \quad n = 3.$$

Этому результату согласно выражению (V-25) соответствуют 95%-ные доверительные границы

$$\Delta C = \pm 0,102t/\sqrt{3} = 0,102 \cdot 4,3/1,732 \approx \pm 0,25 \%.$$

Значение  $t$ -критерия, равное 4,3, получено из таблицы (прил. 3) для числа степеней свободы  $f=3-1=2$ . Таким образом, среднее значение концентрации титана находится в интервале

$$1,03 \leq \bar{C} \leq 1,53 \%.$$

В приведенном примере число параллельных, по которым оцениваются среднее и погрешность определения, уменьшилось с четырех до трех. При этом фактически потеряно 25% всей информации о концентрации. При сравнении дисперсий изменение числа степеней свободы из-за уменьшения числа членов выборки при исключении аномалий также создает неудобства. Поэтому для сохранения прежнего объема выборки часто применяют «винсоризацию» [18]—замену изъятых при проверке результата ближайшим по значению и знаку отклонения членом выборки.

В примере VI-2 таким результатом является  $C_3 = 1,43\%$ . Тогда общее среднее равно  $\bar{C} = (1,43 + 1,43 + 1,17 + 1,23)/4 = 1,32\%$ , а  $s = 8 \cdot 1,32/100 = 0,106\%$ , что соответствует  $\Delta C = \pm 0,106 \cdot 3,18/\sqrt{4} = 0,17\%$  и доверительным границам  $1,15\% \leq \bar{C}_n \leq 1,49\%$ .

II. Число параллельных определений больше двух. В примере VI-2 для исследования выборки при  $n=2$  мы перешли к выборке  $n=3$ . Аналогично указанному в примере приему можно исследовать и большие по объему выборки. Однако при очень малом объеме ( $n=3 \div 8$ ) среднее арифметическое сильно зависит от значений крайних членов вариационного ряда, которые могут оказаться грубыми промахами. Поэтому медиана будет более эффективной статистической оценкой, если наблюдаются большие погрешности измерений. Результаты, определяющие значение медианы, наиболее удалены от крайних членов выборки, но именно эти крайние значения могут оказаться аномальными.

Если коэффициент вариации или дисперсия определения неизвестны, для выявления резко выделяющихся результатов следует использовать критерий

$$Q = (x_n - x_{n-1})/R, \quad (VI-3)$$

где  $x_n$  — аномальное значение, а  $x_{n-1}$  — соседнее значение в вариационном ряду;  $R$  — размах выборки.

Если  $Q$  превосходит табличное значение, приведенное в прил. 7, то результат  $x_n$  отклоняется с вероятностью, равной доверительной.

Пример VI-3. Пусть результаты определений представлены в виде вариационного ряда 1,17; 1,20; 1,21; 1,23; 1,30; 1,35; 1,43; 1,73%. Определим по  $Q$ -критерию, выпадает ли результат 1,73% при вероятности  $P=0,95$ . Значение критерия равно

$$Q = (C_8 - C_7)/(C_8 - C_1) = (1,73 - 1,43)/(1,73 - 1,17) = 0,537.$$

Табличное значение  $Q$ -критерия для  $n=8$  и  $P=0,95$  равно 0,48. Так как  $0,537 > 0,48$ , то результат 1,73% следует исключить из рассмотрения. Среднее арифметическое для данной выборки из 8 результатов было равно 1,33%. После исключения наибольшего значения оно стало равным 1,27%. Соответственно медианы равны 1,26 и 1,23%. Отсюда видно, что оценки среднего по значениям медиан отличаются от средних арифметических значений. Полагая результат 1,73% промахом для выборки такого малого объема, можно считать, что более корректной является оценка среднего, равная 1,23%.

При оценке дисперсии метода аналитического определения применяются выборки такого объема, которые позволяют с достаточной достоверностью определить дисперсию  $s^2$  и среднее  $\bar{x}$ . Оценка аномальных значений в таких выборках производится согласно  $\tau$ -критерию, имеющему вид

$$\tau = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s_x \sqrt{(n-1)/n}} = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s_x \sqrt{n-1}}, \quad (VI-4)$$

где  $x^*$  — максимальный или минимальный результат в выборке объемом  $n$ .

Табличное значение  $\tau_{\text{табл}}$  находят при числе степеней свободы  $f = n - 2$ . Если для аномального результата рассчитанное значение  $\tau$ -критерия больше табличного (прил. 8), этот результат исключается. Если сомнительных результатов несколько, то после исключения одного из экстремальных значений заново вычисляют  $s_x$  и  $\bar{x}$  по оставшимся  $n - 1$  результатам. Затем снова вычисляется  $\tau$ -критерий и проводится проверка следующего значения с  $\tau_{\text{табл}}$  при  $f = n - 3$ . Эта процедура повторяется до тех пор, пока не будут проверены все сомнительные результаты. Если количество отброшенных результатов составляет около трети объема выборки, все результаты бракуются и определения производятся заново. Критерий  $\tau$  можно применять также для оценки выделяющихся значений нескольких средних, которые вычислены по выборкам одинакового объема.

Пример VI-4. В табл. VI-2 приведены результаты определения содержания элемента в стандартном образце. Определение производилось с использованием двух различных пар ступенек ослабителя на линии определяемого элемента и элемента сравнения. Соответствующие разности почернений обозначены через  $\Delta S_{2-1}$  и  $\Delta S_{2-3}$ . Определим, не являются ли результаты спектра № 17 выпадающими из выборки.

Средние для результатов равны

$$\bar{C}_{2-1} = 7,87/25 = 0,315 \%;$$

$$\bar{C}_{2-3} = 7,79/25 = 0,312 \%.$$

По данным табл. VI-2 находим дисперсии определения по обеим парам ступенек:

$$s_{2-1}^2 = \frac{2,5321 - 61,9369/25}{24} = 0,0023; \quad s_{2-1} = 0,048;$$

$$s_{2-3}^2 = \frac{2,4613 - 60,6841/25}{24} = 0,0014; \quad s_{2-3} = 0,037.$$

Соответствующие  $\tau$ -критерии равны

$$\tau_{2-1} = (0,50 - 0,314)/(0,048 \sqrt{24/25}) = 3,93;$$

$$\tau_{2-3} = (0,43 - 0,315)/(0,037 \sqrt{24/25}) = 3,25.$$

Так как табличное значение  $\tau$ -критерия (прил. 8) для  $n=25$  при уровне значимости 0,05 равно 2,72, то результаты 0,50 и 0,43 % исключаются. При «винсоризации» вместо исключенных результатов при вычислении среднего и дисперсии используют ближайшие к ним значения: для  $C_{2-1}$  из пятого спектра, равное 0,36 %, а для  $C_{2-3}$  из второго, равное 0,35 %. Соответствующие средние равны

$$\bar{C}_{2-1} = (7,87 - 0,50 + 0,36)/25 = 0,309 \%;$$

$$\bar{C}_{2-3} = (7,79 - 0,43 + 0,35)/25 = 0,308 \%.$$

Исправленные значения дисперсий определения по значениям  $\Delta S_{2-1}$  и  $\Delta S_{2-3}$  равны

$$s_{2-1}^2 = (2,4117 - 7,73^2/25)/24 = 0,0009 \quad (s_{2-1} = 0,03);$$

$$s_{2-3}^2 = (2,3989 - 7,71^2/25)/24 = 0,00088 \quad (s_{2-3} = 0,0296).$$

Таблица VI-2

Сравнение результатов спектрального определения по различным парам ступенек ослабителя ( $\Delta S_{2-1}$  и  $\Delta S_{2-3}$ ) на линии определяемого элемента (ступенька 2) и элемента сравнения (ступеньки 1 и 3)

Номер спектра	По $\Delta S_{2-1}$		По $\Delta S_{2-3}$		$d = C_{2-1} - C_{2-3}$	$d^2$
	$C_{2-1}$	$C_{2-1}^2$	$C_{2-3}$	$C_{2-3}^2$		
1	0,30	0,0900	0,30	0,0900	0,00	0,0000
2	0,31	0,0961	0,35	0,1225	-0,04	0,0016
3	0,33	0,1089	0,34	0,1156	-0,01	0,0001
4	0,31	0,0961	0,30	0,0900	+0,01	0,0001
5	0,36	0,1296	0,34	0,1156	+0,02	0,0004
6	0,32	0,1024	0,30	0,0900	+0,02	0,0004
7	0,30	0,0900	0,30	0,0900	0,00	0,0000
8	0,27	0,0729	0,28	0,0784	-0,01	0,0001
9	0,33	0,1089	0,34	0,1156	-0,01	0,0001
10	0,28	0,0784	0,28	0,0784	0,00	0,0000
11	0,32	0,1024	0,32	0,1024	0,00	0,0000
12	0,32	0,1024	0,33	0,1089	-0,01	0,0001
13	0,34	0,1156	0,35	0,1225	-0,01	0,0001
14	0,26	0,0676	0,26	0,0676	0,00	0,0000
15	0,24	0,0576	0,25	0,0625	-0,01	0,0001
16	0,28	0,0784	0,29	0,0841	-0,01	0,0001
17	0,50	0,2500	0,43	0,1849	+0,07	0,0049
	(0,36)	(0,1296)	(0,35)	(0,1225)	(+0,01)	(0,0001)
18	0,29	0,0841	0,28	0,0784	+0,01	0,0001
19	0,30	0,0900	0,30	0,0900	0,00	0,0000
20	0,33	0,1089	0,32	0,1024	+0,01	0,0001
21	0,33	0,1089	0,32	0,1024	+0,01	0,0001
22	0,34	0,1156	0,33	0,1089	+0,01	0,0001
23	0,33	0,1089	0,33	0,1089	0,00	0,0000
24	0,30	0,0900	0,28	0,0784	+0,02	0,0004
25	0,28	0,0784	0,27	0,0729	+0,01	0,0001
Сумма	7,87(7,73)	2,5321 (2,4117)	7,79(7,71)	2,4613 (2,3989)	+0,08 (+0,02)	0,0090 (0,0042)
Квадрат суммы	61,9369 (59,7529)		60,6841 (59,4441)		0,0064	

Примечание. Результаты, заключенные в круглые скобки, получены после процедуры «винсоризации».

Коэффициенты вариации для разных аналитических пар ступенек

$$v_{2-1} = (0,03/0,309) \cdot 100 = 9,7 \text{ \%};$$

$$v_{2-3} = (0,0296/0,308) \cdot 100 = 9,6 \text{ \%}.$$

Вычисление дисперсии по парным измерениям. Если минимальное количество результатов, необходимое для получения достаточного числа степеней свободы, равно трем, то необходимое число параллельных, достаточное для контроля воспро-

изводимости результатов, равно двум. Так как при таком количестве измерений число степеней свободы равно  $f=2-1=1$ , то для увеличения числа степеней свободы при оценке точности необходимо увеличить число проб, анализируемых дважды.

В последних двух графах табл. VI-2 приведены разности  $d$  и квадраты разностей  $d^2$  результатов определений для разных пар ступенек на аналитических линиях. Разность  $d$  является мерой рассеяния результатов, связанной с различием интенсивностей аналитической пары линий в двух указанных способах измерений. Дисперсию этого рассеяния можно определить по данным табл. VI-2. При этом проверяется нуль-гипотеза о том, что среднее значение разности  $\bar{d}$  равно нулю. Для вычисления дисперсии разности суммируются алгебраически:

$$\sum_i^n d_i = \sum_i^n (C_{2-1} - C_{2-3}).$$

При выполнении гипотезы  $H_0$  средняя разность  $\bar{d} = (\sum_i^n d_i)/n$  должна быть близка к нулю, так как при нормальном распределении или распределении Стьюдента число положительных и отрицательных разностей должно быть одинаковым (при этом нулевые отклонения считаются положительными). Если  $\bar{d}$  отличается от нуля, то проводится проверка значимости такого отличия по критерию Стьюдента (если  $n \leq 20$ ):

$$t_{\text{эксп}} = \bar{d} \sqrt{n}/s_d \text{ при } f = n - 1.$$

Дисперсия  $s_d^2$  определяется согласно обычной формуле (V-18):

$$s_d^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n d_i\right)^2/n}{n-1}. \quad (\text{VI-5})$$

Подставляя  $s_d$  в выражение для  $t_{\text{эксп}}$  и сравнивая  $t_{\text{эксп}}$  с табличным значением  $t$ -критерия, можно проверить гипотезу  $\bar{d}=0$ .

Когда нуль-гипотеза принимается, это означает, что при окончательном подсчете дисперсии число степеней свободы равно  $n$ , т. е. общему числу исследуемых разностей  $d_i$ . Соответствующая дисперсия определения равна

$$s_c^2 = \left(\sum_{i=1}^n d_i^2\right)/(2n). \quad (\text{VI-6})$$

В случае, когда имеется систематическое положительное или отрицательное расхождение между двумя сравниваемыми результатами, на каждую из  $n$  разностей накладывается одна связь за счет конечного значения  $\bar{d}$ . Тогда число степеней свободы умень-

шается с  $n$  до  $n-1$  и, поскольку  $(\sum^n d_i)/n$  не равно нулю, выражение для дисперсии принимает вид

$$s_c^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n d_i\right)^2/n}{2(n-1)}. \quad (\text{VI-7})$$

Множитель 2 в знаменателе выражений (VI-6) и (VI-7) является ввиду очевидного равенства

$$s_d^2 = s^2 \{C_{2-1}\} + s^2 \{C_{2-3}\} = 2s_c^2$$

или

$$s_d = s_c \sqrt{2}.$$

Пример VI-4 (продолжение). Вычислим, имеется ли различие между результатами  $C_{2-1}$  и  $C_{2-3}$  на основании оценки рассеяния разностей  $d = C_{2-1} - C_{2-3}$  после проведения «винсоризации». Из данных табл. VI-2 следует:

$$\sum_{i=1}^{25} d_i = 0,02; \quad d = 0,02/25 = 8 \cdot 10^{-4}; \quad \sum_{i=1}^{25} d_i^2 = 0,0042,$$

откуда согласно формуле (VI-5)

$$s_d^2 = (0,0042 - 0,02^2/25)/24 = 1,743 \cdot 10^{-4}; \quad s_d = 1,32 \cdot 10^{-2}.$$

Экспериментальное значение критерия Стьюдента

$$t_{\text{экср}} = \bar{d} \sqrt{n}/s_d = 8 \cdot 10^{-4} \sqrt{25}/(1,32 \cdot 10^{-2}) = 0,303$$

меньше табличного значения критерия, равного 2,06 при  $\alpha=0,05$ . Поэтому разность  $\bar{d}=8 \cdot 10^{-4}$  незначима, т. е. после «винсоризации» можно проводить анализ по обеим парам ступенек с одинаковым успехом.

Теперь представим, что концентрации  $C_{2-1}$  и  $C_{2-3}$  — парные измерения, проведенные в 25 экспериментах. Вычислим значения дисперсии  $s_C^2$  по парным измерениям. В примере VI-4 между концентрациями  $C_{2-1}$  и  $C_{2-3}$  существует тесная корреляционная связь (коэффициент корреляции  $r=0,902$ ). Поэтому значение  $s_C^2$ , вычисленное согласно формуле (VI-6), будет сильно занижено из-за соотношения (см. с. 142)

$$s_d^2 = s_{2-1}^2 + s_{2-3}^2 - 2rs_{2-1}s_{2-3}.$$

Действительно, значения  $s_{2-1}^2$  и  $s_{2-3}^2$  (0,0009 и 0,00088 соответственно)

на целый порядок больше значения  $s_C^2$ , вычисленного по формуле (VI-6) в предположении, что  $C_{2-1}$  и  $C_{2-3}$  — независимые параллельные результаты определений, а именно:

$$s_C^2 = 0,0042/(2 \cdot 25) = 8,4 \cdot 10^{-5}.$$

Вычислим значение  $s_d^2$  с учетом корреляционной зависимости результатов:

$$s_d^2 = 0,0009 + 0,0008 - 2 \cdot 0,902 \cdot 0,03 \cdot 0,0297 = 1,745 \cdot 10^{-4},$$

что в пределах погрешности округления совпадает со значением  $s_d^2 = 1,743 \cdot 10^{-4}$ , вычисленным ранее.

При отсутствии корреляции между парными измерениями значение дисперсии  $s_C^2$ , вычисленное по величине  $s_d^2$ , совпадает со значением, полученным расчетом по обычной формуле (V-18) для объема выборки, равного  $2n$ .

Исключение аномальных результатов при сравнении парных измерений. При исследовании разностей двух серий результатов оценка аномальных значений  $d^*$  проводится согласно  $\tau$ -критерию:

$$\tau \approx \frac{|d^*|}{s_d \sqrt{(n-1)/n}}, \quad (\text{VI-8})$$

где  $s_d = s_C \sqrt{2}$ .

Если при проверке оказалось, что разность значима, то она исключается из результатов и проверке подлежит следующая аномальная разность. После исключения всех аномальных разностей они заменяются ближайшими к ним по знаку значениями  $d$ , после чего вычисляется исправленное значение дисперсии  $s_d^2$ .

Пример VI-4 (окончание). Для данных табл. VI-2 вычислим дисперсию разности

$$s_d^2 = (0,009 - 0,08^2/25)/24 = 0,000364; \quad s_d = 0,0191.$$

Значение  $\tau$ -критерия для спектра № 17 ( $d_{17}^* = 0,07$ ) составляет

$$\tau_{17} = 0,07 / (0,0191 \sqrt{24/25}) = 3,74.$$

Из прил. 8 находим  $\tau_{\text{табл}} = 2,17$  при  $\alpha = 0,05$ . Поскольку  $3,74 > 2,17$ , разность  $d_{17}^*$  отбрасывается. Этот результат аналогичен полученному по  $\tau$ -критерию для значений самих концентраций.

С помощью расчетов по парным измерениям исследуют также значимости расхождений между определениями, проведенными двумя различными методами или при двух различных условиях эксперимента.

Сравнение двух дисперсий. Эта операция производится с помощью критерия Фишера  $F$ . Если значение, полученное согласно выражению (V-21), меньше табличного значения  $F$ -критерия, то дисперсии однородны, т. е. с вероятностью  $P$  выполняется нуль-гипотеза о равенстве обеих генеральных дисперсий, соответствующих выборочным  $s_1^2$  и  $s_2^2$ . Когда  $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$ , дисперсии неоднородны и дальнейшее исследование результатов (например, сравнение средних) проводить нельзя.

Обычно при сравнении используют табличное значение критерия Фишера при уровне значимости равном 0,05 ( $F_{0,05}$ ). Если оказалось, что  $F_{\text{эксп}} > F_{0,05}$ , то сравнивают  $F_{\text{эксп}}$  при уровне значимости 0,01. В случае, если  $F_{\text{эксп}} < F_{0,01}$ , для принятия решения о неоднородности дисперсий необходимо увеличить число степеней свободы числителя и знаменателя, т. е. увеличить объемы выборок. При  $F_{\text{эксп}} > F_{0,01}$  решение о неоднородности дисперсий принимается с большой степенью достоверности.

Если дисперсии оказались однородными, но несколько отличающимися по значению, для характеристики общей (совместной) дисперсии обеих выборок применяется средневзвешенное двух дисперсий

$$\bar{s}^2 = [(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2] / (n_1 + n_2 - 2). \quad (\text{VI-9})$$

Сравнение нескольких дисперсий при одинаковом объеме выборок. Если объем всех  $k$  выборок одинаков, то их дисперсии имеют одно и то же число степеней свободы  $f$ . В этом случае можно было бы оценить однородность всех дисперсий простым перебором всех возможных пар по  $F$ -критерию. Однако такая процедура весьма трудоемка и приводит к значительной потере информации. Наиболее корректно проверка однородности решается с помощью критерия Кокрена.

При проверке гипотезы однородности исследуется отношение максимальной дисперсии  $s_{\text{max}}^2$  к сумме всех  $k$  дисперсий:

$$G = s_{\text{max}}^2 / (s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2). \quad (\text{VI-10})$$

Критерий  $G$  имеет распределение, зависящее при заданном уровне значимости только от числа степеней свободы  $f$  и от числа дисперсий  $k$ . Табличные значения критерия Кокрена приведены в прил. 9. Если значение  $G$ , вычисленное по формуле (VI-10), меньше табличного  $G_{\text{табл}}$ , все  $k$  дисперсий полагаются однородными. В противном случае неоднородная выборка исключается и проверяется следующая максимальная дисперсия из оставшихся  $k - 1$  дисперсий. Сравнение продолжают до тех пор, пока не будет выполняться условие  $G_{\text{эксп}} < G_{\text{табл}}$ .

Сравнение нескольких дисперсий при неодинаковом объеме выборок. Когда количество параллельных измерений в исследуемых выборках различное, проверка однородности дисперсий проводится с помощью критерия Бартлета. Для проверки выполняют следующие операции.

1. Вычисляют средневзвешенную дисперсию

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + \dots + (n_k - 1)s_k^2}{(n_1 - 1) + \dots + (n_k - 1)} = \frac{\sum_{i=1}^k f_i s_i^2}{\sum_{i=1}^k f_i}. \quad (\text{VI-11})$$

2. Вычисляют вспомогательные выражения

$$B = 2,303 \left[ \left( \sum_{i=1}^k f_i \right) \lg \bar{s}^2 - \sum_{i=1}^k f_i \lg s_i^2 \right]; \quad (\text{VI-12})$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left[ \sum_{i=1}^k \frac{1}{f_i} - 1 / \sum_{i=1}^k f_i \right]. \quad (\text{VI-13})$$

Отношение  $B/C$  для однородных дисперсий, по Бартлету, приближенно распределено, как  $\chi^2$  с  $k-1$  степенями свободы, и не зависит от значения  $f_i$ . Следовательно, для избранного уровня значимости  $\alpha$  дисперсии будут однородными, если выполняется условие

$$B/C \leq \chi_{1-\alpha}^2.$$

В противном случае дисперсии значимо различаются. Так как всегда  $C > 1$ , то при проверке сначала вычисляют  $B$  и проверяют, выполняется ли неравенство  $B \leq \chi_{1-\alpha}^2$ . Значение  $C$  вычисляют только в том случае, если  $B > \chi_{1-\alpha}^2$ .

Проиллюстрируем применение критерия Бартлета примером, приведенным в работе [20].

Пример VI-5. В табл. VI-3 приведены результаты исследования влияния четырех способов заточки угольных электродов на дисперсию измерений разностей почернений аналитической пары линий.

Таблица VI-3

Оценка однородности дисперсий, соответствующих разным способам заточки угольных электродов [20]

Способ заточки	$S_i$	$f_i$	$S_i^2$	$f_i S_i^2$	$\lg S_i^2$	$f_i \lg S_i^2$	$1/f_i$
I	0,023	14	0,00053	0,00742	-3,2757	-45,8598	0,0714
II	0,028	19	0,00078	0,01482	-3,1079	-59,0501	0,0526
III	0,031	19	0,00096	0,01824	-3,0177	-57,3363	0,0526
IV	0,025	13	0,00062	0,00806	-3,2076	-41,6988	0,0769
Сумма		65		0,04854		-203,9450	0,2535

По данным таблицы вычисляются значения, необходимые для расчета критерия Бартлета:

$$\bar{s}^2 = 0,04854/65 = 0,000747;$$

$$1 / \sum_{i=1}^4 f_i = 1/65 = 0,0154;$$

$$\lg \bar{s}^2 = -3,1267; \quad \sum_{i=1}^4 f_i \lg \bar{s}^2 = 65 (-3,1267) = -203,2355;$$

$$B = 2,303 [-203,2355 - (-203,945)] = 1,63;$$

$$C = 1 + (0,2535 - 0,0154) / [3(4-1)] = 1,026.$$

$$B/C = 1,63/1,026 = 1,59.$$

Так как  $B=1,63$  меньше  $\chi_{0,05}^2(3) = 7,8$  (см. прил. 5), то нет оснований полагать, что дисперсии неоднородны. Следовательно, нельзя отдать предпочтение какому-либо из способов заточки электродов как обладающему наименьшей дисперсией.

Форма табл. VI-3 рекомендуется для расположения данных при исследовании однородности дисперсий с помощью критерия Бартлета.

Оценка близости случайного распределения к нормальному\*. Рассмотрим наиболее простой критерий оценки степени приближения исследуемой выборочной совокупности к нормальному закону распределения. Этим критерием является близость коэффициента асимметрии  $A_a$  и эксцесса  $E$  к нулю. Так как значения, вычисленные по формулам (V-6) и (V-7), содержат некоторую случайную погрешность, критерий предполагает сравнение  $A_a$  и  $E$  с дисперсиями определения коэффициента асимметрии  $\sigma_{A_a}^2$  и эксцесса  $\sigma_E^2$ . Для выборки объемом  $n < 20$  приближенно можно полагать, что распределение следует нормальному закону, если

$$|A_a| \leq 3 \sqrt{\sigma_{A_a}^2} = 3 \sqrt{\frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)}}; \quad (\text{VI-14})$$

$$|E| \leq 5 \sqrt{\sigma_E^2} = 5 \sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}}. \quad (\text{VI-15})$$

Коэффициенты  $A_a$  и  $E$  вычисляются на ЭВМ по формулам

$$A_a = \frac{1}{s^3} \left[ \frac{\sum n_i x_i^3}{n} - \frac{3 \sum n_i x_i^2 \sum n_i x_i}{n^2} + \frac{2 \left( \sum n_i x_i \right)^3}{n^3} \right]; \quad (\text{VI-16})$$

$$E = \frac{1}{s^4} \left[ \frac{\sum n_i x_i^4}{n} - \frac{4 \sum n_i x_i^3 \sum n_i x_i}{n^2} + \frac{6 \sum n_i x_i^2 \left( \sum n_i x_i \right)^2}{n^3} - \frac{3 \left( \sum n_i x_i \right)^4}{n^4} \right]. \quad (\text{VI-17})$$

При  $n > 20$  более корректной является обычно применяемая проверка нормальности по сгруппированным данным с использованием  $\chi^2$ -критерия. Этот метод описан в работах [20, 38, 40]. Среди других методов оценки степени приближения распределения к нормальному следует отметить также графический метод с использованием «вероятностной бумаги» [6, 40]. На этой бумаге

\* При исследовании  $\lg I$ ,  $\lg R$ ,  $\lg C$  приведенный критерий может служить оценкой близости случайного распределения  $I$ ,  $R$  и  $C$  к логарифмически нормальному распределению.

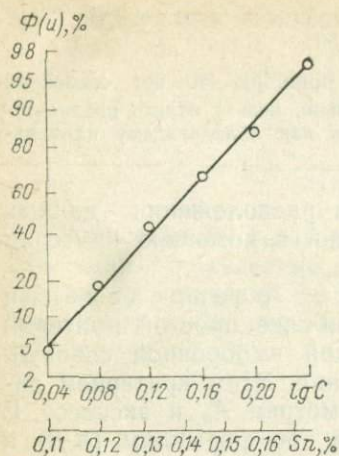


Рис. VI-1. Проверка близости распределения к логнормальному с помощью вероятностной бумаги для метода спектрального анализа олова в оловянных рудах [6].

точек около проведенной прямой. На рис. VI-1 приведен пример графической проверки логарифмически нормального распределения на вероятностной бумаге [6].

При проверке степени отклонения выборки от закона нормального распределения, так же как и при вычислении выборочной дисперсии, следует учитывать связь средней квадратической погрешности с самой измеряемой величиной. Так, при спектральном анализе между ними существует линейная связь. Поэтому следует строго придерживаться рекомендации, предложенной в работе [20]: для исследования близости распределения к нормальному необходимо использовать выборки из результатов, которые содержат концентрации, отличающиеся друг от друга не более чем в 3—4 раза. В противном случае происходит нарушение нормального распределения. Во многих случаях при спектроаналитических определениях в широком интервале концентраций с успехом выполняется логнормальное распределение.

Сравнение двух средних значений, полученных в разных независимых друг от друга условиях. Эта задача является обычной для лабораторной практики. Такого рода задачи возникают при сопоставлении данных, полученных или разными аналитическими методами, или разными исполнителями, или различными лабораториями. Для контроля качества по результатам анализа представляет интерес, отличается ли среднее содержание одной из проб от содержания другой, а для оценки правильности анализа важно выяснить, совпадает ли результат определения с паспортными данными стандартного образца. Все

по оси ординат нанесена шкала, градуированная в единицах процентов площади под нормированной кривой Гаусса, а по оси абсцисс — линейная или логарифмическая шкала. При достаточно большом числе параллельных результатов можно разбить в соответствии с их числовыми значениями на ряд классов, подсчитать частоты появления этих классов и от абсолютных частот перейти к процентным частотам. Затем против значений случайных величин, отложенных по оси абсцисс, откладывают значения частот, соответствующих серединам избранных интервалов классов. Через полученные точки проводят плавную линию. Если полученная линия прямая, то распределение является нормальным. К сожалению, данный графический метод не дает возможности количественно оценить степень приближения распределения к нормальному при рассеянии

перечисленные задачи могут быть решены методами СПГ с помощью критерия Стьюдента.

Пусть имеются две выборки с числом параллельных  $n_1$  и  $n_2$ , средние значения результатов для которых равны  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$ . При этом предполагается, что генеральные средние  $\xi_1$  и  $\xi_2$  равны, т. е. нуль-гипотеза  $H_0$  имеет вид  $\xi_1 - \xi_2 = 0$ . Таким образом, при сравнении мы исследуем, насколько значимо отличается значение случайной величины  $\Delta = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$  от нуля. При СПГ возможны два случая.

1. Генеральные дисперсии  $\sigma_1^2$  и  $\sigma_2^2$  для обеих выборок известны. Этот случай имеет место, когда сравнивают результаты анализа одной и той же пробы, полученные двумя методами, дисперсии которых известны. Наличие информации о дисперсиях означает, что для СПГ можно использовать нормированное нормальное распределение. Дисперсия разности  $\Delta = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$  равна сумме дисперсий средних значений:

$$\sigma_{\Delta}^2 = \sigma_1^2/n_1 + \sigma_2^2/n_2.$$

Если исследуется вопрос, равны ли  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$ , то проверяется нуль-гипотеза, т. е. находятся двусторонние доверительные границы (см. § V-5). Задаваясь уровнем значимости  $\alpha$ , получаем согласно формуле (V-24a)

$$\Delta - u_{1-\alpha/2} \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}} \leq \xi_1 - \xi_2 \leq \Delta + u_{1-\alpha/2} \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$$

при альтернативной гипотезе  $\xi_1 - \xi_2 \neq 0$ . Если значение  $\Delta$  не выходит за границы  $\pm u_{1-\alpha/2} \sqrt{\sigma_1^2/n_1 + \sigma_2^2/n_2}$ , то гипотеза  $H_0$  принимается с вероятностью  $1 - \alpha$ .

Для исследования вопроса, является ли одно из средних больше другого, используются односторонние границы:

$$\bar{H}: \bar{x}_1 < \bar{x}_2, \quad \xi_1 - \xi_2 < \Delta - u_{1-\alpha} \sqrt{\sigma_1^2/n_1 + \sigma_2^2/n_2}, \quad (\text{VI-18})$$

$$\bar{H}: \bar{x}_1 > \bar{x}_2, \quad \xi_1 - \xi_2 > \Delta + u_{1-\alpha} \sqrt{\sigma_1^2/n_1 + \sigma_2^2/n_2}. \quad (\text{VI-19})$$

Если разность  $\Delta = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$  больше (меньше) значения  $u_{1-\alpha} \sqrt{\sigma_1^2/n_1 + \sigma_2^2/n_2}$ , то нуль-гипотеза отвергается и с вероятностью  $1 - \alpha$  можно полагать, что  $\bar{x}_1$  больше (меньше)  $\bar{x}_2$ .

2. Генеральные дисперсии неизвестны. В этом случае находят оценки этих дисперсий, а вместо  $u$ -критерия используют критерий Стьюдента. Перед проверкой гипотезы  $H_0$  исследуют однородность дисперсий по  $F$ -критерию. Сравнить средние можно лишь в случае однородности дисперсий  $s_1^2$  и  $s_2^2$ .

Критерием значимости разности  $\Delta = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$  является сложный  $t$ -критерий  $t^*$  с числом степеней свободы  $f = n_1 + n_2 - 2$ :

$$t^* = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (\text{VI-20})$$

Табличные значения  $t^*$ -критерия находят по таблицам прил. 3 при указанном числе степеней свободы.

При исследовании двусторонней гипотезы полагают, что средние значимо различаются, если разность  $\Delta$  выходит за доверительные границы

$$\pm t_{\alpha/2}^* s_{\Delta} \sqrt{(n_1 + n_2)/(n_1 n_2)}. \quad (\text{VI-21})$$

Для одностороннего случая гипотезе  $\bar{H} : \bar{x}_1 > \bar{x}_2$  соответствует выполнение условия

$$\Delta > t_{\alpha}^* s_{\Delta} \sqrt{(n_1 + n_2)/(n_1 n_2)}. \quad (\text{VI-22})$$

Гипотеза  $\bar{H} : \bar{x}_1 < \bar{x}_2$  выполняется, если

$$\Delta < t_{\alpha}^* s_{\Delta} \sqrt{(n_1 + n_2)/(n_1 n_2)}, \quad (\text{VI-23})$$

где

$$s_{\Delta} = \sqrt{[(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2]/(n_1 + n_2 - 2)}. \quad (\text{VI-24})$$

Пример VI-6. Выявление систематической погрешности аналитического определения. Результаты количественного спектрального анализа дали среднее значение концентрации  $\bar{C}_1 = 4,2\%$  из выборки объемом  $n_1 = 5$  при  $s_1^2 = 0,25$ . Имеется подозрение, что в методике допущена систематическая погрешность, так как арбитражный химический анализ дает результат  $\bar{C}_2 = 5,2\%$  при  $n_2 = 3$  и  $s_2^2 = 0,1$ .

Для подробной иллюстрации способов сравнения средних разобьем задачу на две.

1. Сначала предположим, что  $\bar{C}_2 = 5,2\%$  является истинным значением концентрации элемента в пробе; тогда информации о величинах  $n_2$  и  $s_2^2$  не потребуется. Задача сводится к проверке гипотезы, является ли отклонение  $\Delta C = \bar{C}_2 - \bar{C}_1 = 5,2 - 4,2 = 1,0\%$  случайным или в действительности  $\bar{C}_1 < \bar{C}_2$ . Критическая область в этой односторонней задаче

$$\Delta C < -t_{\alpha} s_1 \sqrt{n_1}.$$

Экспериментальное значение  $t$ -критерия согласно выражению (V-25) равно

$$t = |\Delta C| \sqrt{n_1} / s_1 = 1 \cdot \sqrt{5} / 0,5 = 4,47.$$

Для  $\alpha = 0,05$  из прил. 3 находим  $t_{0,05} = 2,78$  при  $f = 5 - 1 = 4$ . Так как  $4,47 > 2,78$ , то гипотеза о равенстве  $\bar{C}_1 = \bar{C}_2$  отвергается.

2. Теперь вернемся к первоначальному условию задачи, когда арбитражный анализ выполнен с некоторой погрешностью по трем параллельным. Различие между средними в этом случае может быть связано с расширением доверительных границ, ибо как  $\overline{C}_1$ , так и  $\overline{C}_2$  найдены с некоторой погрешностью.

Проверка однородности дисперсий дает

$$F = 0,25/0,1 = 2,5.$$

Табличное значение  $F_{0,95}(4; 2) = 6,94 > 2,5$ , следовательно, дисперсии однородны.

Для двусторонней задачи конкурируют гипотезы  $H_0: \overline{C}_1 = \overline{C}_2$  и  $H: \overline{C}_1 \neq \overline{C}_2$ ; для односторонней задачи — гипотезы  $\overline{C}_1 = \overline{C}_2$  и  $\overline{C}_1 < \overline{C}_2$ . Находим общую погрешность согласно выражению (VI-24):

$$s_{\Delta} = \sqrt{(4 \cdot 0,25 + 2 \cdot 0,1)/(5 + 3 - 2)} = 0,447.$$

Значение сложного  $t^*$ -критерия вычисляется по формуле (VI-20):

$$t^* = (1/0,447) \sqrt{5 \cdot 3/(5 + 3)} = 3,062.$$

Табличные значения  $t_{0,025}^*(f=6) = 2,97$  (двусторонняя гипотеза) и  $t_{0,05}^*(f=6) = 2,45$  (односторонняя гипотеза).

Сравнение табличных значений с экспериментальным показывает, что имеется значимое различие между средними; это свидетельствует о наличии систематической погрешности.

Сравнение результатов двух экспериментов при отсутствии одного или нескольких метрологических параметров. Когда все три параметра ( $\bar{x}$ ,  $s^2$ ,  $n$ ) известны, сравнение средних выполняется согласно расчетам, приведенным на с. 133, а дисперсий — на основании  $F$ -критерия. Процедура сравнения усложняется, если в результатах отсутствует один или два из указанных параметров. Если, например, в одном из результатов отсутствует информация о числе параллельных измерений  $n$ , то критерием однородности дисперсий приближенно может служить неравенство

$$F = s_1^2/s_2^2 < 1,84, \quad (\text{VI-25})$$

где  $F = 1,84$  — табличное значение критерия Фишера, взятое при  $n_1 = n_2 = 30$  для  $\alpha = 0,05$  [25]. Критерий (VI-25) тем более точен, чем ближе объемы выборок, по которым вычислены  $s_1^2$  и  $s_2^2$ , к  $n = 30$ , если эти объемы в действительности меньше 30.

Отсутствие данных о числе параллельных (например,  $n_1$ ) приводит также к невозможности точной оценки доверительных границ результата  $\bar{x}_1$ , т. е. к затруднениям при сравнении  $\bar{x}_1$  с  $\bar{x}_2$ . В этом случае такие границы можно построить исходя из предположения  $n_1 = n_2$ . Тогда формула (VI-20) принимает вид

$$t^* = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| / (\bar{s} \sqrt{2/n_2}) \quad (\text{VI-26})$$

при числе степеней свободы  $f = 2n_2 - 2$ ; здесь

$$\bar{s} = \sqrt{(s_1^2 + s_2^2)/2}. \quad (\text{VI-27})$$

Критерий (VI-26) корректен лишь при сравнительно больших значениях  $n_2$ .

Пусть для результата  $\bar{x}_2$  нет данных о величинах  $n_2$  и  $s_2^2$ . Это означает, что отсутствует возможность точной оценки доверительных границ этого результата и сопоставления воспроизводимости обоих экспериментов. В этом случае сравнение  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  рекомендуется провести приближенно на основании расчета только границ результата  $\bar{x}_1$ . Оба результата не будут значимо различаться, если величина  $\bar{x}_2$  находится в границах, определяемых неравенством

$$\bar{x}_1 - t_{1s_1}/\sqrt{n_1} \leq \bar{x}_2 \leq \bar{x}_1 + t_{1s_1}/\sqrt{n_1}. \quad (\text{VI-28})$$

Вывод о значимости различия, основанный на формуле (VI-28), достаточно условен из-за невозможности оценки однородности дисперсий  $s_1^2$  и  $s_2^2$  и из-за того, что в неравенстве (VI-28) используется простой критерий  $t_1$  вместо сложного  $t^*$ , учитывающего всю критическую область при исследовании гипотезы  $H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$ .

Отсутствие большего количества метрологических характеристик приводит к невозможности сравнения результатов  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$ .

## ГЛАВА VII

### СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

#### § VII-1. Вычисление параметров аналитического графика

Основная расчетная формула количественного спектрального анализа (II-5) является уравнением прямой

$$\Delta S = A + B \lg C,$$

где  $A$  и  $B$  — параметры, которые могут быть вычислены согласно формулам (V-47) и (V-46).

Пример VII-1. В табл. VII-1 приведены результаты фотометрирования спектрограммы для метода определения селенида висмута в его твердых растворах с теллуридом висмута [26] по аналитической паре линий Se 241,35 нм — Bi 243,04 нм. В первые пять граф табл. VII-1 сведены данные, необходимые для определения дисперсий рассеяния параллельных результатов внутри каждого из эталонов  $s_{\text{эТ}}^2$ .

Перед вычислением параметров  $A$  и  $B$  проверяем однородность дисперсий по критерию Кокрена (VI-10):

$$G = 0,00305/0,0055 = 0,554.$$

Таблица VII-1

Результаты фотометрирования спектров эталонов для метода определения селенида висмута в твердых растворах на основе теллурида висмута

Концентрация $C$ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ в эталоне, мол. %	$y = \Delta S$	$\sum_j \Delta S$	$y^2$	$x = \lg C$	$x^2$	$xy$	$s_j^2$
5	-0,65 -0,59 -0,64	-1,88	0,4224 0,3481 0,4096	0,6990 0,6990 0,6990	0,4886 0,4886 0,4886	-0,45435 -0,41241 -0,44736	0,00105
10	-0,39 -0,39 -0,40	-1,18	0,1521 0,1521 0,1600	1,0000 1,0000 1,0000	1,0000 1,0000 1,0000	-0,39000 -0,39000 -0,40000	0,00005
20	-0,08 -0,13 -0,14	-0,35	0,0064 0,0169 0,0196	1,3010 1,3010 1,3010	1,6930 1,6930 1,6930	-0,10408 -0,16913 -0,18214	0,00105
30	0,06 0,06 0,09	0,21	0,0036 0,0036 0,0081	1,4770 1,4770 1,4770	2,1815 2,1815 2,1815	0,08862 0,08862 0,13293	0,0003
40	0,13 0,19 0,24	0,56	0,0169 0,0361 0,0576	1,6020 1,6020 1,6020	2,5664 2,5664 2,5664	0,20826 0,30438 0,38448	0,00305
Сумма	-2,64		1,8132	18,237	23,7885	-1,74218	0,00550

При уровне значимости  $\alpha=0,05$  табличное значение  $G$ , взятое из прил. 9, равно 0,7679. Так как  $0,554 < 0,7679$ , все дисперсии однородны.

Согласно формулам (V-46) и (V-47) определяем  $B$  и  $A$ :

$$B = \frac{15(-1,74218) - 18,237(-2,64)}{15 \cdot 23,7885 - 18,237^2} = 0,908 \approx 0,91;$$

$$A = \frac{-2,64 - 0,908 \cdot 18,237}{15} = -1,28.$$

Отсюда уравнение аналитического графика

$$\Delta S = -1,28 + 0,91 \lg C. \quad (\text{VII-1})$$

Дисперсию адекватности вычисляем согласно формуле (V-50):

$$s_{\text{ад}}^2 = \sum_{i=1}^{15} (y_i - \hat{y}_i)^2 / (15 - 2) = 0,0149 / 13 = 0,001147.$$

Соответствующие дисперсии определения  $A$  и  $B$  находим из выражений (V-48) и (V-49):

$$s_B^2 = 15 \cdot 0,001147 / 24,239 \approx 0,001; \quad s_B \approx 0,03;$$

$$s_A^2 = 0,001 \cdot 23,7885 / 15 \approx 0,0016; \quad s_A \approx 0,04.$$

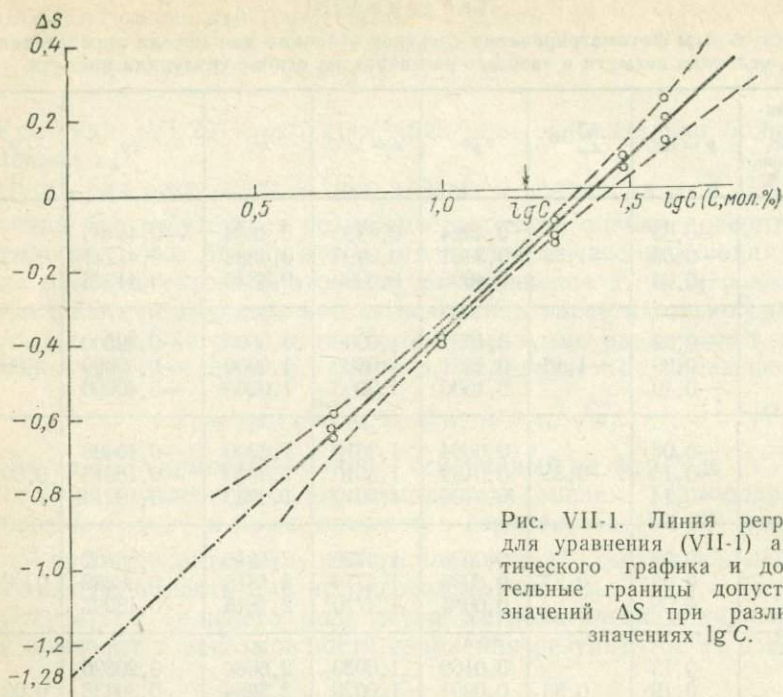


Рис. VII-1. Линия регрессии для уравнения (VII-1) аналитического графика и доверительные границы допустимых значений  $\Delta S$  при различных значениях  $\lg C$ .

Доверительные границы для коэффициентов регрессии при  $t_{0,05}(f=13) = 2,15$  рассчитываем по формулам (V-51) и (V-52):

$$\Delta B = 2,15 \cdot 0,03/\sqrt{15} = 0,017;$$

$$\Delta A = 2,15 \cdot 0,04/\sqrt{15} = 0,022.$$

Во всех указанных расчетах производится округление чисел с учетом практических погрешностей фотометрирования и построения графика на миллиметровой бумаге, а именно до целых единиц почернений. Среднее значение логарифма концентрации для указанного интервала содержаний селенида висмута составляет

$$\overline{\lg C} = 18,237/15 = 1,216,$$

что соответствует среднему геометрическому  $\tilde{C} = 16,45$  мол. %  $\text{Be}_2\text{Se}_3$ .

На рис. VII-1 приведен график, построенный на основании уравнения (VII-1). Область допустимых значений рассеяния  $\Delta S$  в соответствии с формулой (V-60) показана штриховыми линиями. Для проверки адекватности уравнения (VI-1) находим согласно формуле (V-57б) дисперсию определения

$$s_y^2 = \{1,8132 - [(-1,88)^2/3 + \dots + 0,56^2/3]\}/(5 \cdot 2) = 0,00108.$$

С точностью до ошибки округления это значение равно средней дисперсии по всем точкам

$$\left(\sum s_j^2\right)/5 = 0,0055/5 = 0,0011.$$

Вычисляем значение отношения дисперсий для проверки адекватности:

$$F_{\text{эксп}} = 0,001147/0,00108 = 1,04.$$

Из таблиц прил. 4 находим, что при уровне значимости  $\alpha=0,05$  табличное значение  $F_{0,05}(16; 10) = 2,82$ , что заведомо больше, чем требуемое значение  $F_{0,05}(13; 10)$ . Так как  $F_{\text{эксп}} < 2,82$ , уравнение (VII-1) соответствует экспериментальным результатам.

В прил. 12 приведена программа для расчета параметров  $a$  и  $b$  прямой регрессии и для снятия точек с прямой при конечном расчете концентраций.

## § VII-2. Построение диаграмм рассеяния для определения степени гомологичности аналитической пары линий

Пример VII-2. В табл. VII-2 приведены данные измерения почернений аналитических линий Se 241,35 нм и Bi 243,0 нм по 56 спектрам с целью исследования степени гомологичности этой пары линий. Основываясь на материале § V-7, покажем пригодность использования в качестве линии сравнения линии Bi 243,0 нм при определении селена в полупроводниковом сплаве. При дальнейших расчетах значения почернений обеих линий кодируются по формуле  $S' = S - 100$  (в единицах почернений).

Т а б л и ц а VII-2

Результаты фотометрирования линий Se 241,35 нм и Bi 243,0 нм  
(в единицах почернений)

$S_{\text{Se}}$	$S_{\text{Bi}}$	$S_{\text{Se}}$	$S_{\text{Bi}}$	$S_{\text{Se}}$	$S_{\text{Bi}}$	$S_{\text{Se}}$	$S_{\text{Bi}}$
127	122	114	115	125	111	118	110
134	126	122	115	123	110	123	113
120	120	125	115	123	112	127	115
123	119	123	115	121	116	116	115
130	124	121	115	128	121	112	113
125	120	124	117	117	105	103	98
122	118	122	120	126	115	111	108
125	118	136	126	118	111	120	114
127	121	135	128	127	116	121	112
119	114	130	118	122	115	120	112
124	118	122	118	124	117	121	111
122	117	122	116	114	110	124	114
128	120	123	115	122	111	114	114
123	114	121	109	113	109	119	116

1. Сначала определяют дисперсии воспроизводимости:

$$\sum^{56} S'_{Se} = 1241; \quad \left( \sum^{56} S'_{Se} \right)^2 = 1\,540\,081;$$

$$\left( \sum^{56} S'_{Se} \right)^2 / 56 = 27501,45;$$

$$\overline{S'_{Se}} = 22,16; \quad \sum^{56} (S'_{Se})^2 = 29\,367;$$

$$s_{Se}^2 = 33,31; \quad s_{Se} = 5,77;$$

$$\sum^{56} S'_{Bi} = 857; \quad \left( \sum^{56} S'_{Bi} \right)^2 = 734\,449; \quad \left( \sum^{56} S'_{Bi} \right)^2 / 56 = 13115,16;$$

$$\overline{S'_{Bi}} = 15,3; \quad \sum^{56} (S'_{Bi})^2 = 14\,589;$$

$$s_{Bi}^2 = 26,31; \quad s_{Bi} = 5,13.$$

2. Затем проверяют однородность дисперсий для обеих линий. Составляют отношение дисперсий

$$F = 33,31/26,31 = 1,266.$$

Табличное значение  $F$ -критерия равно 1,615. Так как  $1,615 > 1,266$ , то дисперсии определения почернений линий селена и висмута однородны при уровне значимости 0,05.

3. Для вычисления коэффициента корреляции согласно формуле (V-35a) находят составляющие ковариации:

$$\sum^{56} S'_{Se} S'_{Bi} = 20,311; \quad \left( \sum^{56} S'_{Se} S'_{Bi} \right) / 56 = 362,696;$$

$$\overline{S'_{Se} S'_{Bi}} = 22,16 \cdot 15,3 = 339,048.$$

Ковариация почернений обеих линий равна

$$\text{cov} \{ S'_{Se} S'_{Bi} \} = 362,696 - 339,048 = 23,648.$$

Отсюда коэффициент корреляции

$$r = 23,648 / (5,77 \cdot 5,13) \approx 0,80.$$

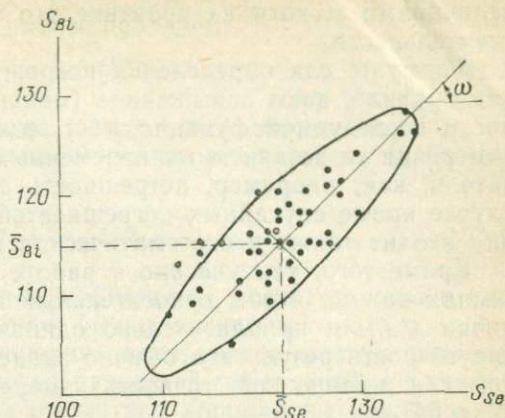
Для числа степеней свободы, равного  $56 - 2 = 54$ , проверяем значимость коэффициента корреляции по прил. 6. Для уровня значимости, равного 0,05, коэффициент  $r$  ( $j=54$ ) = 0,26. Таким образом, можно принять гипотезу о наличии линейной связи между почернениями линий селена и висмута. Это заключение равносильно признанию гомологичности данной аналитической пары линий.

4. Вычисляют параметры эллипса рассеяния. Угол наклона главной оси эллипса согласно формуле (V-36):

$$\text{tg } 2\omega = 2 \cdot 0,81 \cdot 5,77 \cdot 5,13 / (33,31 - 26,31) = 6,85;$$

$$2\omega = 81^\circ 42'; \quad \omega = 40^\circ 51' \approx 41^\circ.$$

Рис. VII-2. Диаграмма и эллипс рассеяния при исследовании степени гомологичности линий Se 241,35 нм и Bi 243,0 нм.



Из системы (V-37) находим

$$\sigma_{Se}^2 = 56,277; \quad \sigma_{Se} = 7,5;$$

$$\sigma_{Bi}^2 = 3,344; \quad \sigma_{Bi} = 1,83.$$

Вычислим параметры эллипса для доверительной вероятности  $P=0,95$  ( $\chi_{1-P}^2 = 5,991$ ). При  $\varphi=0$  имеем  $\psi^2/56,276=5,991$ ;  $\psi_{Se}=18,36$  (большая полуось эллипса). При  $\varphi=0$  имеем  $\psi^2/3,344=5,991$ ;  $\psi_{Bi}=4,48$  (малая полуось эллипса). Эллипс, построенный согласно приведенным расчетам, изображен на рис. VII-2.

Площадь эллипса для  $\chi_{0,05}^2=5,991$  согласно формуле (V-38) равна  $A=5,77 \cdot 5,13 \cdot 0,59=17,46$  квадратных единиц почернений.

В случае необходимости сравнения нескольких эллипсов рассеяния, полученных в различных условиях проведения анализа, эквивалентную площадь эллипса рассчитывают по формуле (V-40):

$$A_{эKB} = [5,77 \cdot 5,13 \cdot 0,59 / (122,16 \cdot 115,3)] \cdot 10^4 = 12,4.$$

### § VII-3. Погрешность косвенного определения концентрации. Дисперсия суммы и разности коррелированных величин

Исследуемая величина в большинстве инструментальных методов анализа является некоторой простой или сложной функцией других физических величин, непосредственно измеряемых в эксперименте. Подобные измерения носят название *косвенных*. Так, концентрация примеси, определяемая при фотографическом спектральном анализе, является функцией разности почернений и фактора контрастности. Погрешности косвенных измерений (главным образом относительные) принято вычислять путем обычных операций дифференцирования. При этом, однако, следует учитывать следующие важные обстоятельства.

При дифференцировании всегда предполагается, что погрешности измерения  $\Delta x$  весьма малы по сравнению с измеряемыми

величинами  $x$ , хотя на практике это часто не соответствует действительности.

Формулы для определения погрешности дифференцированием, как правило, дают завышенное (максимальное) значение погрешности исследуемой функции  $y(x)$ , если в качестве погрешностей измерения ее независимых переменных  $x$  выбираются такие показатели, как, например, погрешность средства измерения. В этом случае кроме случайных погрешностей в оценку средства измерения входит также и систематическая погрешность прибора.

Кроме того, как указано в работе [7], при косвенных измерениях важно, чтобы относительные погрешности каждой из величин  $x$  были приблизительно одинаковыми. «В противном случае точность результата обычно задается какой-то одной величиной  $x$ , а именно той, точность измерения которой наименьшая» [7, с. 65].

Дифференцируя формулу (II-5), получаем после преобразования выражение для коэффициента вариации при определении концентрации по методу трех эталонов:

$$v = \frac{2,3 \cdot 100}{\gamma b} \sqrt{s^2 \{\Delta S\} + \frac{(\Delta S)^2}{\gamma^2} s^2 \{\gamma\}}, \quad (\text{VII-2})$$

где  $s^2 \{\Delta S\}$  — дисперсия фотометрирования почернений;  $s^2 \{\gamma\}$  — дисперсия изменения фактора контрастности.

При постоянном значении  $\gamma$

$$v = [2,3 \cdot 100 / (\gamma b)] s \{\Delta S\}. \quad (\text{VII-3})$$

Таким образом, коэффициент вариации при определении концентрации по МТЭ не зависит от самой концентрации.

При определении концентрации по аналитическому сигналу  $\lg(I_{np}/I_{cp})$  формула (VII-3) принимает вид

$$v = (2,3 \cdot 100 / B) s \{\lg(I_{np}/I_{cp})\}, \quad (\text{VII-4})$$

где  $B$  — тангенс угла наклона графика в координатах  $\lg(I_{np}/I_{cp})$ ,  $\lg C$ .

Дисперсия измерения разности почернений. Дисперсия суммы или разности двух случайных величин  $x$  и  $y$ , между которыми имеется корреляционная связь, равна

$$s^2 \{x \pm y\} = s^2 \{x\} + s^2 \{y\} \pm 2rs \{x\} s \{y\}, \quad (\text{VII-5})$$

где  $r$  — коэффициент корреляции;  $s^2 \{x\}$  и  $s^2 \{y\}$  — дисперсии величин  $x$  и  $y$ .

Измеряя значения почернения  $S_{np}$  и  $S_{cp}$  для аналитической пары линий, мы затем образуем из них  $\Delta S$ . Согласно формуле (VII-5) дисперсия разности  $\Delta S$

$$s^2 \{\Delta S\} = s^2 \{S_{np}\} + s^2 \{S_{cp}\} - 2rs \{S_{np}\} s \{S_{cp}\}. \quad (\text{VII-6})$$

Предполагая, что погрешности  $s$  измерения почернений линии примеси и линии сравнения равны, получаем

$$s^2 \{\Delta S\} = 2s^2 \{S\} (1 - r). \quad (\text{VII-7})$$

Если корреляционная связь между почернениями пары отсутствует ( $r=0$ ), то средняя квадратическая погрешность измерения  $\Delta S$  равна

$$s \{\Delta S\} = s \{S\} \sqrt{2}. \quad (\text{VII-8})$$

При наличии корреляции коэффициент  $r$  не равен нулю и дисперсия  $s^2 \{\Delta S\}$  в принципе может быть уменьшена.

Одним из способов улучшения воспроизводимости является использование суммы двух пар разностей почернений в качестве аналитических сигналов при отсутствии корреляции между этими парами. Для графика в координатах  $\Delta S_1 + \Delta S_2$ ,  $\lg C$  формула (VII-3) принимает следующий вид:

$$v = \frac{2,3 \cdot 100}{\gamma (b_1 + b_2)} \sqrt{s^2 \{\Delta S_1\} + s^2 \{\Delta S_2\} + 2rs \{\Delta S_1\} s \{\Delta S_2\}},$$

где  $b_1$  и  $b_2$  — угловые коэффициенты уравнения Ломакина—Шайбе для графиков  $\Delta S_1$ ,  $\lg C$  и  $\Delta S_2$ ,  $\lg C$ .

Если предположить, что  $b_1 = b_2$ ,  $r = 0$  и  $s \{\Delta S_1\} = s \{\Delta S_2\}$ , то

$$v \{\Delta S_1 + \Delta S_2\} = v \{\Delta S\} / \sqrt{2},$$

т. е. при этих условиях получается выигрыш в точности анализа в 1,4 раза. Такого же эффекта можно достичь, определяя концентрацию дважды по обоим аналитическим графикам и усредняя результаты. Этим, в частности, объясняется улучшение точности при работе по методам двух нулевых эталонов и гомологических пар.

При слабой корреляционной связи, коэффициенте  $r < 0$  и  $b_1 \neq b_2$  погрешность может быть снижена более чем в 1,4 раза. Но при значениях  $r$ , близких к 1, мы не имеем уже никакого выигрыша в точности. Такая сильная коррелированность (даже при использовании двух разных линий сравнения), к сожалению, встречается в спектральном анализе достаточно часто.

#### § VII-4. Выбор числа параллельных для получения результата с заданной погрешностью

При нормальном распределении результатов измерения для СПГ о величине среднего, как это было отмечено в § V-5, применяется критерий значимости

$$(\bar{x} - \xi) \sqrt{n} / \sigma = u_{1-\alpha}. \quad (\text{VII-9})$$

Отсюда число параллельных, необходимое для обнаружения различия между  $\bar{x}$  и  $\xi$  при заданной дисперсии  $\sigma^2$ ,

$$n \geq [\sigma^2/(\bar{x} - \xi)^2] u_{1-\alpha}^2. \quad (\text{VII-10})$$

При  $n < 30$  аналогично можно записать, что требуемое число определений

$$n \geq [s^2/(\bar{x} - \xi)^2] t_{\alpha}^2. \quad (\text{VII-11})$$

Приведенные выражения широко используются в практике расчета оптимальных планов операций пробоотбора и анализа руд и других природных объектов при их опробовании.

Сходные расчеты применимы для определения числа параллельных, необходимых для получения результата определения с погрешностью не выше заданной. Дисперсия среднего из  $n$  измерений уменьшается в  $n$  раз. При заданной выборочной дисперсии  $s^2$  и при отсутствии систематической погрешности можно добиться уменьшения погрешности измерений, увеличивая число параллельных. Если требуемая точность не должна превышать дисперсию  $\varepsilon^2$ , то соответствующее число параллельных равно

$$n \geq (s^2/\varepsilon^2) t_{\alpha}^2. \quad (\text{VII-12})$$

Результат расчета по формуле (VII-12) следует всегда округлять в большую сторону, даже если число десятых менее пяти. Только в этом случае объем выборки будет с данной доверительной вероятностью обеспечивать определение с заданной точностью.

Пример VII-3. Каково необходимое число измерений для определения содержания окиси калия в сернокислом калии при допустимом расхождении не более 0,4 % при доверительной вероятности 0,95, если концентрация  $K_2O$  равна 50 % по массе? Анализ проводится пламеннофотометрическим методом, имеющим коэффициент вариации  $v=2$  %. Предполагается нормальное распределение результатов.

Сначала определяем среднюю квадратическую погрешность метода

$$s = 2 \cdot 50/100 = 1 \text{ \%}.$$

Из выражения (VII-10) находим

$$n = 1,96^2 \cdot 1^2/0,4^2 \approx 24.$$

Ясно, что с чисто практической точки зрения метод пламенной фотометрии при указанной погрешности анализа непригоден для определения больших содержаний калия с требуемой в задаче точностью.

### § VII-5. Обработка экспериментальных данных полуколичественного спектрального анализа геологических проб по методу Клера

Большие погрешности (200—500 %) визуального полуколичественного метода спектрального анализа по М. М. Клеру [11] вызывают осложнения при использовании этого метода для гео-

химических и других исследований, требующих количественной оценки корреляций геологических признаков с концентрацией исследуемых элементов. Но при строгом подходе к данным анализа с позиций математической статистики создается возможность оценки результата полуколичественного определения и его точности.

Если термином *природная дисперсия*  $s_{\text{пр}}^2$  обозначить рассеяние результатов за счет флюктуаций содержания элемента в самой пробе, то суммарная дисперсия единичного определения равна

$$s_{\Sigma}^2 = s_{\text{пр}}^2 + s_{\text{в}}^2,$$

где  $s_{\text{в}}^2$  — дисперсия воспроизводимости аналитического определения.

Основным условием применимости полуколичественных методов для выявления количественных корреляций является статистически значимое различие между  $s_{\text{пр}}^2$  и  $s_{\text{в}}^2$  ( $s_{\text{пр}}^2 > s_{\text{в}}^2$ ).

В то же время дисперсия воспроизводимости будет определяться принятой при градуировке метода шкалой интервалов концентраций. Чем меньше таких интервалов приходится на один порядок концентрации, тем выше дисперсия. При работе по методу Клера перед щелью спектрографа помещают специальный ослабитель (ослабитель Клера) или ступенчатый сектор. Значения пропускательных ступенек этих приспособлений изменяются на три порядка. Это позволяет производить оценку содержания элемента также в интервале трех порядков, если только концентрационная чувствительность аналитической линии сохраняется во всем этом интервале.

При широком диапазоне содержаний и при большой дисперсии воспроизводимости часто используют шкалу концентраций, кратную  $\sqrt{10}$ , например 0,001—0,0032; 0,0032—0,01; 0,01—0,032 % и т. д.

По оси абсцисс аналитического графика для полуколичественного определения с ослабителем Клера наносятся логарифмы концентрации элемента, а по оси ординат — количество ступенек ослабителя, которое визуальным образом зарегистрировано для соответствующего эталона. Если разности логарифмов пропускательных соседних ступенек ослабителя остаются приблизительно одинаковыми, шкала по оси ординат становится равномерной и число зарегистрированных ступенек будет мерой логарифма концентрации.

Однако применение грубой шкалы концентраций может привести к тому, что при визуальной оценке дисперсия  $s_{\text{в}}^2$  не будет значимо отличаться от  $s_{\text{пр}}^2$ . В этом случае необходим переход к шкалам с большей кратностью. Кратность шкалы определяется согласно выражению

$$K = C_{i+1}/C_i = \sqrt[a]{10}, \quad (\text{VII-13})$$

где  $K$  — коэффициент кратности;  $C_i$  и  $C_{i+1}$  — соседние дискретные значения концентраций.

Так, при кратности  $K = \sqrt[4]{10}$  интервалы концентраций разделены дискретными значениями 0,01; 0,032; 0,056; 0,1 % и т. д. Подобная кратность шкалы достаточна при анализах разнотипных проб с возбуждением из канала угольного электрода, когда расхождения между двумя параллельными определениями доходят до 200 %.

Для более воспроизводимых методов (воздушное дутье по Русанову, однотипные пробы с близким валовым составом) рекомендуется применение шкалы, кратной  $\sqrt[6]{10}$ , с интервалами концентраций 0,01; 0,015; 0,021; 0,032; 0,047; 0,068; 0,1 % и т. д.

При высокой кратности шкалы число расхождений между параллельными увеличивается из-за большой погрешности визуальной оценки. Наоборот, применение грубых шкал (например, с кратностью  $\sqrt{10}$ ) будет приводить к совпадению всех параллельных результатов, т. е. к занижению фактической погрешности определения. Для того чтобы избранная кратность шкалы соответствовала требуемой точности определения, необходимо оценить дисперсию единичного полуколичественного определения  $s^2$ .

Содержание определяемого элемента наиболее удобно вычислять в виде результатов, кодированных в условных единицах — баллах. Кодирование проводится согласно линейной формуле

$$B = a \lg C + b, \quad (\text{VII-14})$$

где  $B$  — число баллов оценки;  $a$  — число, показывающее количество интервалов концентраций, приходящееся на один порядок [см. выражение (VII-13)];  $b$  — число баллов, соответствующее концентрации  $C = 1$  %.

Для шкалы  $\sqrt{10}$  ( $a=2$ ) рекомендуются следующие оценочные баллы (при  $b=9$ ):

$C, \%$	$B$	$C, \%$	$B$
0,0001	1	0,032	6
0,00032	2	0,10	7
0,001	3	0,32	8
0,0032	4	1,00	9
0,01	5		

Для  $a=4$  в работе [14] предлагается кодирование концентраций в баллах согласно формуле  $B = 4 \lg C + 16,5$ . Тогда концентрации 0,0001 % соответствует  $B = 4(-4) + 16,5 = 0,5$  балла, концентрации 0,00032 % соответствует  $B = 4(-3,5) + 16,5 = 2,5$  балла и т. д.

Стандартные эталоны (СЭ) для полуколичественного спектрального анализа изготавливаются последовательным разбавлением от большого содержания к меньшему в отношении  $\sqrt[4]{10}$ .

Значения концентраций СЭ выбираются таким образом, чтобы они лежали на границах интервалов. Так, в эталонах на основе искусственного гранита, изготовленных в соответствии с ТУ Министерства геологии СССР 18-23-142—70 при кратности шкалы  $\sqrt[3]{10}$ , например, концентрации вольфрама, олова и молибдена равны 0,00022; 0,00047; 0,001; 0,0022 % и т. д. для каждого из элементов.

Статистическую обработку результатов анализа удобно проводить в единицах баллов. Для этого необходимо достаточное количество параллельных полуколичественных оценок содержания  $n$  (около 20). При сравнении полученных оценок с истинным содержанием элемента в пробе определяют число одинаковых результатов  $n_k$ , приходящихся на каждое расхождение в  $k$  баллов.

Дисперсию воспроизводимости определяют по формуле

$$s^2 = \left[ \sum_{k=1}^k k^2 n_k - n (\Delta)^2 \right] / [2(n-1)] - 1/12, \quad (\text{VII-15})$$

где

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^k k n_k \quad (\text{VII-16})$$

— среднее значение систематического расхождения между оценкой концентрации и ее истинным значением, в единицах баллов.

Значимость  $\Delta$  определяется по  $t$ -критерию:

$$t = \Delta \sqrt{n}/s. \quad (\text{VII-17})$$

Если выполняется условие

$$t \leq 2 + 1,4/(n-5), \quad (\text{VII-18})$$

где  $n \geq 10$ , то систематическое расхождение может не приниматься во внимание.

Пример VII-4 [14]. В табл. VII-3 приведены полуколичественные оценки концентрации молибдена по линии 287,15 нм в пробе, содержащей 0,05 % Мо. Результаты этих оценок закодированы в баллах по формуле  $B = 21g \bar{C} + 6,4$ , где  $\bar{C}$  — середина интервалов концентраций 0,01—0,03; 0,03—0,1 и 0,1—0,3 %. Значения  $\Delta$  и  $s^2$  находим по формулам (VII-16) и (VII-15):

$$\Delta = (1/20) [0 \cdot 14 + (-1 \cdot 5) + 1 \cdot 1] = -0,20;$$

$$s^2 = (1/19) [0^2 \cdot 4 + (-1)^2 \cdot 5 + 1^2 \cdot 1] - 1/12 = 0,196; \quad s = 0,45.$$

Проверка значимости по условию (VII-18) дает следующее значение для  $t$ -критерия

$$t = |-0,20| \cdot \sqrt{20}/0,45 = 1,99.$$

Так как  $1,99 < 2 + 1,4/(10-5) = 2,09$ , занижение  $-0,20$  балла незначимо.

В работе [8] приводятся примеры вычисления доверительных границ полуколичественных результатов. Если расчет фактической

Таблица VII-3

Полуколичественные оценки концентрации молибдена в пробе, содержащей 0,05 % Мо, при кратности шкалы равной  $\sqrt{10}$  [14]

Номер определения	Содержание молибдена, балл	Результат анализа, балл	Систематическое отклонение $k$	Номер определения	Содержание молибдена, балл	Результат анализа, балл	Систематическое отклонение $k$
1	4	4	0	11	4	4	0
2	4	3	-1	12	4	4	0
3	4	4	0	13	4	5	1
4	4	3	-1	14	4	4	0
5	4	3	-1	15	4	4	0
6	4	4	0	16	4	4	0
7	4	4	0	17	4	4	0
8	4	4	0	18	4	4	0
9	4	3	-1	19	4	4	0
10	4	4	0	20	4	3	-1

Примечание. Баллы 3, 4 и 5 соответствуют интервалам 0,01—0,03; 0,03—0,1 и 0,1—0,3 %.

точности анализа проводился путем сравнения с истинным содержанием  $C_0$  в пробе, как это имело место в приведенном примере, то из формулы (VII-14) следует, что

$$\lg(C/C_0) = \Delta B/a,$$

где  $\Delta B$  — отклонение от истинного значения, выраженное в баллах.

Полагая при уровне значимости 0,05 допустимым расхождение в  $2s$ , получаем для  $a=2$  и  $\Delta B=2s$  отношение  $\Delta B/a=s$ . Для примера VII-4 значение  $\Delta B/a=0,45$ . Отсюда  $C/C_0=10^{0,45}$  или  $C=2,8C_0$ . Таким образом, в 95 % случаев полуколичественная оценка не должна отличаться от истинного содержания более, чем в 3 раза.

Если оценка погрешности проводится на основании сравнения  $n$  парных измерений — первоначального  $C_1$  и повторного  $C_2$  результатов, то погрешность согласно выражению (VII-8) равна  $s\sqrt{2}=0,45 \cdot 1,41 \approx 0,64$ . Тогда при том же уровне значимости

$$C_1/C_2 = 10^{0,64} \text{ или } C_1 = 4,4C_2.$$

В этом случае между двумя результатами допускается расхождение не более, чем в 4,4 раза.

В методических указаниях [27], разработанных в ВИМС, приведена оценка качества выполнения полуколичественных определений на основании статистической обработки результатов анализа проб, прошедших внутренний и внешний контроль. Для оценки качества анализов рекомендуется использовать выборку, содержащую не менее 100 пар основных и контрольных резуль-

татов (в виде исключения объем выборки можно уменьшить до 50 пар). Числовой материал не рекомендуется представлять в виде оценок «следы», «не обнаружено» или со знаками «больше» или «меньше».

Расчет дисперсии  $s^2$  и систематического расхождения  $\Delta$  в работе [27] проводится по формулам (VII-15) и (VII-16). Если результаты анализа получены для числа интервалов  $a$ , то, вычислив для них значение соответствующей средней квадратической погрешности  $s$ , можно рассчитать погрешность  $s'$  для любого другого значения  $a'$  по формуле

$$s' = sa'/a. \quad (\text{VII-19})$$

Мерой, определяющей качество полуколичественных определений, является  $a_P$  — число интервалов (цифр), приходящееся на порядок концентраций при заданной доверительной вероятности  $P$ . Как показано в работе [27], исходя из многолетней практики принято полагать качество метрометрических определений удовлетворительным, если при повторных определениях совпадает около  $2/3$  результатов. Такая доля совпадений соответствует среднему значению доверительной вероятности  $\bar{P}$  для многократного анализа одной пробы, равному 0,61. Вероятность  $\bar{P}$  используется как при внешнем, так и при внутреннем контроле полуколичественных метрометрических определений. При повторном анализе ряда проб среднее значение доверительной вероятности  $\bar{P}$  равно 0,48.

Число  $a_{\bar{P}}$  вычисляется по формуле

$$a_{\bar{P}} = (s_{\bar{P}}) a/s,$$

где  $s_{\bar{P}}$  — средняя квадратическая погрешность определения, выраженная в долях интервала, соответствующего  $a_{\bar{P}}$ .

Для  $\bar{P} = 0,61$  значение  $s_{\bar{P}} = 0,5$  и тогда

$$a_{\bar{P}} = 0,5a/s. \quad (\text{VII-20})$$

Для определения соответствия воспроизводимости применяемой полуколичественной методики избранной шкале интервалов находят значение  $a_{\bar{P}}$  по формуле (VII-20). Если при расчетах окажется, что  $a_{\bar{P}} \neq a$ , то это указывает на несоответствие доверительной вероятности заданной.

Для примера VII-4 число интервалов

$$a_{\bar{P}} = 0,5 \cdot 2/0,45 = 2,2 \approx 2.$$

При сравнительно малом объеме выборки такое соответствие числа  $a_{\bar{P}}$  избранной шкале с  $a=2$  указывает на удовлетворительную воспроизводимость методики.

## ПРОСТЕЙШИЕ ПРИЕМЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### § VIII-1. Отклики. Факторы и уровни факторов. Модель эксперимента

В основу теории эксперимента [1, 21, 39], важной частью которой является его планирование, положена концепция случайности. Наличие случайного рассеяния результатов — то общее, что свойственно количественным экспериментам во всех областях науки и техники. При этом понятие случайного рассеяния в теории эксперимента понимается гораздо шире, чем принятое нами в гл. V. Так, искусственно создав случайный порядок при проведении эксперимента, можно применять статистические критерии значимости к систематически действующим факторам.

Математическим аппаратом статистического планирования эксперимента служит статистика. Статистические критерии значимости являются наиболее корректными при наличии любого вида случайного распределения результатов измерений. Определяющую роль в построении модели эксперимента и ее исследовании играют регрессионный и дисперсионный анализы.

При постановке задачи и цели эксперимента выбирают одну или несколько физических величин, которые характеризуют сущность изучаемого явления. Такие величины называются *параметрами оптимизации, функциями отклика* или просто *откликами*. К отклику предъявляются следующие требования: он должен однозначно характеризовать изучаемое явление, быть количественно измеримым и, наконец, статистически эффективным. Последнее означает, что дисперсия отклика должна быть минимально возможной для предполагаемых условий эксперимента.

*Факторами* называются качественно или количественно определяемые переменные, которые, по мнению экспериментатора, влияют на исследуемое явление. Действие факторов (эффект факторов) исследуется в данном эксперименте. В течение всего времени измерения отклика факторы поддерживаются постоянными на нескольких дискретных значениях, которые носят название *уровней факторов*.

К факторам предъявляются следующие требования: они должны быть управляемыми в пределах той области, в которой они изменяются; экспериментатор должен иметь возможность изменять значение фактора, переводя его с одного уровня на другой; кроме того, необходимо, чтобы имелась возможность поддержания фактора постоянным на каждом из выбранных уровней в течение всего времени измерения.

Приведенные выше определения основных характеристик эксперимента проиллюстрируем на примере оптимизации условий проведения спектрального анализа порошковых проб.

Пример VIII-1. Исследуется зависимость разности почернений аналитической пары линий  $\Delta S$  от концентрации буфера в смеси с угольным порошком, от весового отношения частей пробы и буфера в смеси и от силы тока дугового генератора. Эксперимент преследует цель уменьшения предела обнаружения (т. е. в конечном счете увеличения разности почернений  $\Delta S$ ).

В этом примере функцией отклика является разность почернений  $\Delta S$ , однозначно характеризующая процесс повышения чувствительности. Эта разность количественно может быть измерена и статистически эффективна.

Исследование возможности повышения  $\Delta S$  проводится путем изучения эффектов влияния трех факторов:

фактора  $X_1$  — концентрации буфера в смеси с угольным порошком;

фактора  $X_2$  — весового отношения частей пробы и буфера;

фактора  $X_3$  — силы тока дугового генератора.

Указанные факторы могут меняться на нескольких уровнях. Например, силу тока можно поддерживать на уровнях 4 и 8 А, соотношение между весовыми частями пробы и буфера выбрать 1 : 9 или 1 : 1 и т. д.

Эффективность методов математического планирования эксперимента (МПЭ) состоит прежде всего в том, что в план эксперимента включается достаточно большое количество факторов. При этом желательно, чтобы факторы были независимыми друг от друга. Во всяком случае, такая независимость (некоррелированность) факторов должна быть заранее обсуждена перед разработкой плана эксперимента с точки зрения всех известных данных об изучаемом процессе. Однако в результате статистической обработки данных может оказаться (даже при очень строгом отборе факторов), что часть из них все же не являются независимыми. И в этом случае применение МПЭ позволяет выявить количественно эффект взаимодействия коррелирующих факторов и оценить статистически его значимость. Отметим, что обычными пассивными методами планирования эксперимента выявить эффект взаимодействия факторов не удается.

Активные методы МПЭ, в отличие от старых классических, требуют создания таких планов проведения экспериментов, при которых каждый из уровней какого-либо фактора комбинируется бы со всеми уровнями остальных факторов. При классической же схеме исследования изучается действие только одного из факторов на нескольких уровнях, а все остальные факторы удерживаются постоянными на одном из уровней. В примере VIII-1 классическим исследованием было бы изучение изменения разности почернений  $\Delta S$  в зависимости от увеличения силы тока дуги с 2 до 3; 6; 8 А при постоянном соотношении частей буфера с угольным порошком и при постоянном отношении массы пробы и буфера.

Преимущество МПЭ перед традиционными методами исследований заключается и в четкой аналитической и геометрической интерпретации самого эксперимента и его плана. С точки зрения аналитической эксперимент представляет собой выявление зависимости функции отклика  $y$  от ряда переменных (факторов)  $x_1,$

$x_2, x_3, \dots, x_k$ . Такая зависимость может быть представлена в виде выражения, явно зависящего от этих переменных:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k), \quad (\text{VIII-1})$$

которое носит название *модели планирования, модели эксперимента* или просто *уравнения регрессии*.

С другой стороны, выражение (VIII-1) представляет собой уравнение некоторой поверхности отклика в пространстве  $(k+1)$ -мерного измерения. Если коэффициенты при независимых переменных  $x_k$  в правой части выражения (VIII-1) определены, то мы имеем полную информацию об этой поверхности, что является первой предпосылкой для начала оптимизации функции  $y$ . В пространстве  $k$  факторов каждый из наборов точек  $(x'_1, x'_2, \dots, x'_k)$ ;  $(x''_1, x''_2, \dots, x''_k)$ ;  $\dots$ ;  $(x^{(n)}_1, x^{(n)}_2, \dots, x^{(n)}_k)$  будет представлять собой изменение условий эксперимента. Таким образом, с точки зрения геометрической интерпретации *эксперимент — это набор точек в факторном пространстве, каждая из которых представляет изменение условий проведения опыта*. Планирование эксперимента заключается в выборе минимального количества точек (опытов) и размещении их в пространстве факторов таким образом, чтобы уравнение поверхности отклика было определено с минимальной дисперсией. При этом каждое изменение условий опыта должно выбираться максимально случайным образом во времени и в пространстве.

Требование соблюдения случайного порядка проведения опытов (рандомизации во времени) продиктовано необходимостью нивелирования всех временных факторов, которые не учитываются в эксперименте и потому входят в случайную погрешность эксперимента. Изменение метеорологических условий, колебания мощности электроэнергии и другие подобные факторы при рандомизации будут сведены к случайному фону, если эксперименты разбить строго случайным образом (например, в порядке появления номеров из тиражного барабана) в течение времени проведения всего эксперимента. Другим способом рандомизации является применение таблиц случайных чисел (см. прил. 10), правила пользования которыми будут изложены ниже. Рандомизация в пространстве означает, что выбор той или иной точки в факторном пространстве должен быть случайным.

Для того чтобы исследовать действие всех  $k$  факторов на всех  $m$  уровнях требуется  $m^k$  опытов. В примере VIII-1 применяются планы, в которых изменение факторов проводится только на двух уровнях. В этом случае общее число опытов  $N$  (без параллельных) для исследования  $k$  факторов равно

$$N = 2^k.$$

Такое планирование называют *полным факторным экспериментом*  $2^k$ .

## § VIII-2. Модель планирования. Кодирование переменных

Наиболее простой моделью эксперимента является отрезок ряда Тейлора вида

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2, \quad (\text{VIII-2})$$

где  $b$  — коэффициенты регрессии.

Для примера VIII-1 — полного факторного эксперимента  $2^3$  — уравнение (VIII-2) имеет вид

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (\text{VIII-3})$$

если не учитываются квадратичные члены. Вообще говоря, при количестве уровней, равном двум, желательно, чтобы модель (VIII-2) была линейной, т. е. чтобы все коэффициенты регрессии, кроме коэффициентов для линейных членов, были незначимыми,

Независимые факторы  $x_1, x_2, \dots$ , стоящие в правой части уравнений (VIII-2) и (VIII-3), не связаны размерностями и прямым физическим смыслом с функцией отклика, стоящей в левой части, как это имеет место во всякой физической формуле. Поэтому коэффициенты регрессии в этих выражениях можно толковать в качестве некоторых величин в факторном пространстве, имеющих фиктивную размерность, позволяющую сделать тождественными обе части уравнения. В примере VIII-1 коэффициент регрессии, стоящей перед независимой переменной  $x_3$ , характеризующей фактор силы тока дуги, как бы «переводит» амперы в единицы почернений, в которых измеряется функция отклика.

Для упрощения расчетов коэффициентов регрессии производят кодирование обоих уровней факторов так, чтобы  $x_1, x_2, \dots, x_k$  представляли собой относительные безразмерные величины. Это можно сделать следующим образом. Закодируем величины  $x$  так, чтобы один из уровней, с меньшим значением (нижний уровень), был бы равен  $-1$ , а уровень с наибольшим значением фактора (верхний уровень) равен  $+1$ . Это легко сделать с помощью преобразования

$$x_i = (X_i - \bar{X}_i) / \Delta X_i, \quad (\text{VIII-4})$$

где  $\bar{X}_i$  — среднее значение фактора, равное

$$\bar{X}_i = (X_{(-1)} + X_{(+1)}) / 2. \quad (\text{VIII-5})$$

Здесь индексы  $(-1)$  и  $(+1)$  означают числовые значения фактора соответственно на нижнем и на верхнем уровнях;  $\Delta X_i$  носит название *интервала варьирования* фактора:

$$\Delta X_i = X_{(+1)} - \bar{X} = \bar{X} - X_{(-1)} = (X_{(+1)} - X_{(-1)}) / 2. \quad (\text{VIII-6})$$

Пусть факторы  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  в примере VIII-1 меняются на следующих двух уровнях:

	Нижний уровень	Верхний уровень
Концентрация буфера в смеси с угольным порошком, %	0,1	0,3
Весовое отношение частей пробы и буфера	1:9(0,1)	1:1(0,5)
Сила тока, А	4	8

Согласно формулам (VIII-4)—(VIII-6) кодирование факторов приводит к следующим выражениям:

$$x_1 = \frac{X_1 - 0,2}{0,1}; \quad x_2 = \frac{X_2 - 0,3}{0,2}; \quad x_3 = \frac{X_3 - 6}{2}.$$

Отметим, что при кодировании значений концентраций, связанных с аналитическим сигналом логарифмической зависимостью, обычно применяется более сложное преобразование

$$z_i = \frac{2x_i - (x_{i(+1)} + x_{i(-1)})}{x_{i(+1)} - x_{i(-1)}}, \quad (\text{VIII-7})$$

где  $x_{i(-1)} = \lg X_{(-1)}$ ;  $x_{i(+1)} = \lg X_{(+1)}$ .

Так как логарифмический масштаб более сжат, чем линейный, в случае такого преобразования желательно, чтобы знаменатель выражения (VIII-7) был как можно больше, т. е. чтобы интервал варьирования был больше, чем при линейном кодировании. Кодирование (VIII-7) можно применять при исследовании взаимных зависимостей  $\lg C$ ,  $\Delta S$ ,  $\lg R$ ,  $\lg I$  и т. д.

### § VIII-3. Матрица планирования. Условия ортогональности.

Формулы для вычисления коэффициентов регрессии.

#### Дробные реплики

Все сочетания уровней факторов для полного факторного эксперимента  $2^3$  могут быть представлены в виде табл. VIII-1 — матрицы планирования эксперимента. Величина  $x_0$  во второй

Таблица VIII-1

Матрица планирования для полного факторного эксперимента  $2^3$

Номер опыта	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	$y_{из}$	Полуреплика
I	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	$y_1$	A
II	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	$y_2$	
III	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	$y_3$	
IV	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$y_4$	
V	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	$y_5$	B
VI	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	$y_6$	
VII	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	$y_7$	
VIII	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	$y_8$	

графе таблицы является вспомогательной переменной для определения свободного члена модели  $b_0$ .

Рассмотрим свойства матрицы планирования.

1. Сумма единичных векторов по столбцам равна нулю:  $\sum_{i=1}^N x_i = 0$ . Это условие симметричности плана [см. выражение (V-63)].

2. Сумма квадратов единичных векторов по столбцам равна общему числу опытов:  $\sum_{i=1}^N x_i^2 = N$ . Это условие нормировки [см. выражение (V-64)].

3. Сумма произведений единичных векторов по столбцу также равна нулю:

$$\sum_{i < j}^N x_i x_j = 0. \quad (\text{VIII-8})$$

Это свойство называется условием ортогональности.

Указанные три свойства позволяют вычислить независимо друг от друга коэффициенты  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ij}$ , используя при этом результаты всех экспериментов, заложенных в планирование:

$$b_0 = \left( \sum_{u=1}^N x_0 y_u \right) / N; \quad (\text{VIII-9})$$

$$b_i = \left( \sum_{u=1}^N x_{iu} y_u \right) / \left( \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 \right); \quad (\text{VIII-10})$$

$$b_{ij} = \left( \sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} y_u \right) / N, \quad (\text{VIII-11})$$

где  $x_{iu}$  и  $x_{ju}$  — кодированные значения  $i$ -го или  $j$ -го факторов в  $u$ -м опыте;  $y_u$  — значения функции отклика в том же опыте.

Из табл. VIII-1 следует, что условие ортогональности (VIII-8) выполняется и для члена, содержащего произведение  $x_1 x_2 x_3$ , т. е. коэффициент  $b_{123}$  также может быть определен независимо от других коэффициентов.

В матрице планирования все парные взаимодействия  $x_1 x_2$ ;  $x_1 x_3$ ;  $x_2 x_3$  получаются алгебраическим перемножением соответствующих этой строке единичных векторов. Аналогично и тройное взаимодействие получается перемножением трех векторов  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  данной строки. Все опыты, представленные матрицей планирования, можно разбить на две половины  $A$  и  $B$  (или две *полуреплики*), которые отличаются друг от друга только знаком столбца для тройных взаимодействий  $x_1 x_2 x_3$ .

Анализ табл. VIII-1 показывает, что часть ее вектор-столбцов в полуреплике  $A$  имеет одинаковый порядок чередования знаков плюс и минус по строкам. Так, по чередованию знаков столбец 3 совпадает со столбцом 8, столбец 4 со столбцом 7, столбец 5 со столбцом 6. Поскольку расчет коэффициентов регрессии проводится в соответствии с порядком знаков в столбцах, то такое со-

впадение в порядке чередования означает, что вычисленные на основании результатов первых четырех опытов I—IV по формулам (VIII-10) значения коэффициентов регрессии для линейных членов модели будут одинаковыми с сопутствующими им значениями парных взаимодействий, а именно:

$$\begin{aligned} b_1 &\rightarrow \beta_1 + \beta_{23}; \\ b_2 &\rightarrow \beta_2 + \beta_{13}; \\ b_3 &\rightarrow \beta_3 + \beta_{12}. \end{aligned} \quad (\text{VIII-12})$$

Здесь стрелкой показано, какие эффекты являются общими (смешиваются) в модели полного факторного эксперимента, если вместо всех 8 опытов сделать только опыты I—IV.

Так как мы предполагаем, что модель должна быть линейной, условия (VIII-12) для нашего планирования вполне допустимы. Проведя опыты I—IV, можно определить 4 коэффициента регрессии, получив вместо модели (VIII-3) следующую модель:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3. \quad (\text{VIII-13})$$

При этом, в отличие от модели (VIII-3), каждый из коэффициентов  $b$  будет являться смешанной оценкой согласно условиям (VIII-12). Нетрудно показать, что эти условия справедливы, когда произведение  $x_1x_2x_3 = +1$ . Если же выполнить только опыты V—VIII, то для них  $x_1x_2x_3 = -1$ , и коэффициенты регрессии при линейных членах являются следующими смешанными оценками:

$$\begin{aligned} b_1 &\rightarrow \beta_1 - \beta_{23}; \\ b_2 &\rightarrow \beta_2 - \beta_{13}; \\ b_3 &\rightarrow \beta_3 - \beta_{12}. \end{aligned} \quad (\text{VIII-14})$$

Аналогично коэффициент регрессии  $b_0$  является смешанной оценкой свободного члена и суммы квадратичных эффектов:

$$b_0 \rightarrow \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{ii}, \quad (\text{VIII-15})$$

поскольку

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2 = \sum_{u=1}^N x_0^2 = N.$$

В задачу книги не входит подробное изложение факторного эксперимента и других методов планирования. С более сложными вопросами, связанными с использованием дробных реплик кратности  $1/4$ ,  $1/8$ ,  $1/16$  и т. д. и со способами определения смешанных эффектов, которые возникают в результате сокращения числа опытов при использовании дробных реплик, читатель может ознакомиться в работах [1, 39].

## § VIII-4. Проведение эксперимента и расчет его модели. Статистические критерии

Для проведения эксперимента по оптимизации функции отклика необходимо:

- 1) выбрать функцию отклика, выбрать факторы и уровни факторов;
- 2) составить матрицу планирования;
- 3) провести рандомизацию всех опытов во времени и факторном пространстве и затем произвести эксперимент;
- 4) по результатам измерения отклика определить коэффициенты регрессии;
- 5) найти дисперсии отклика в каждой точке эксперимента (это можно сделать, если в каждом из опытов выполнены параллельные измерения) и проверить однородность всех дисперсий;
- 6) проверить значимость коэффициентов регрессии;
- 7) вычислить дисперсию адекватности модели и оценить степень этой адекватности по  $F$ -критерию.

Проделав указанные этапы работы, можно принимать решение о путях оптимизации отклика, т. е. о путях дальнейшего повышения чувствительности на основании полученной модели эксперимента.

Результаты эксперимента (по три параллельных в каждом опыте) представлены в табл. VIII-2. В эту же таблицу занесены также результаты расчетов средних значений по опытам  $\Delta S_u$ , статистических сумм и дисперсий  $s_u^2$  отдельных опытов.

В качестве матрицы планирования использована табл. VIII-1. Рандомизация опытов проведена по таблицам случайных чисел (см. прил. 10). Рассмотр-

Таблица VIII-2

Результаты исследования влияния трех факторов на разность почернений  $\Delta S$  аналитической пары линий

Номер опыта $u$	Экспериментальные данные $\Delta S$ , единицы почернений	$\overline{\Delta S}_u$	$\sum \Delta S$	$\sum (\Delta S)^2$	$(\sum \Delta S)^2$	$s_u^2$	$\widehat{\Delta S}_u$	$\widehat{\Delta S}'_u$	Полуреplikа
I	93; 103; 95	97	291	28 283	84 681	28	96	93	A
II	100; 95; 102	99	297	29 429	88 209	13	98	102	
III	50; 54; 52	52	156	8 120	24 336	4	56	55	
IV	120; 130; 127	125,7	378	47 429	142 129	26,3	126	123	
V	65; 60; 73	66	198	13 154	39 204	43	66	63	B
VI	130; 132; 125	129	387	49 949	149 769	13	128	131	
VII	80; 85; 84	83	249	20 681	62 001	7	82	85	
VIII	92; 98; 95	95	285	27 093	81 225	9	96	93	
Сумма	$\overline{\Delta S} = 93,375$		2241	224 138		143,3			

рим подробно правила пользования этими таблицами. Числа в таблицах расположены в случайном порядке как по столбцам, так и по строкам. Для получения случайного порядка последовательного проведения опытов сначала опыты нумеруют. Пусть три параллельных для I опыта будут иметь номера 1, 2 и 3; для II опыта 4, 5, 6;... и для VIII опыта 22, 23 и 24. Таким образом, из таблиц необходимо получить 24 числа в случайной последовательности. Для этого из случайно выбранного места таблицы считают двузначные числа по строкам или по столбцам, опуская цифры большие 24 и те цифры, которые уже повторялись. Числа до 24 записываются рядом с порядковыми номерами параллельных и в том порядке, к которому они следуют в прил. 10. Так, выбрав за начало первое двузначное число в шестом столбце таблицы, можно записать следующие числа, которые получаются при движении по этому столбцу сверху вниз:

13 19 06 16 05 12 07 08 и т. д.

Согласно этим числам первым проводится опыт, условия которого соответствуют параллельной за номером 13, вторым — за номером 19 и т. д.

После измерений отклика согласно выражению (V-18) находим дисперсии  $s_u^2$  и проверяем их на однородность по критерию Кокрена:

$$G = 43/143,3 = 0,3.$$

Критерий  $G_{\text{табл}}(\alpha=0,05; f=2; k=8)=0,52$ . Таким образом, дисперсии однородны.

Значение средней дисперсии по всем опытам по формуле (VI-11) равно

$$\bar{s}_u^2 = 17,91.$$

Дисперсии оценки коэффициентов регрессии определяются по формуле

$$s^2 \{b\} = \bar{s}^2/N, \quad (\text{VIII-16})$$

где  $N$  — число точек факторного пространства.

Если число параллельных в каждой точке неодинаково, то выражение (VIII-16) можно переписать в виде

$$s^2 \{b\} = \left[ \sum_{u=1}^N (n_u - 1) s_u^2 \right] / \left( \sum_{u=1}^N n_u - N \right). \quad (\text{VIII-17})$$

Для примера VIII-1

$$s^2 \{b\} = 17,91/8 = 2,24; \quad s \{b\} = \sqrt{2,24} \approx 1,50.$$

Коэффициенты регрессии определяются по формулам (VIII-9) и (VIII-11):

$$b_0 = 93,375; \quad b_1 = 18,875; \quad b_2 = -4,375; \quad b_3 = 15,375; \\ b_{12} = 2,625; \quad b_{13} = -0,125; \quad b_{23} = -0,125; \quad b_{123} = 0,125.$$

Значимость коэффициентов регрессии определяем по  $t$ -критерию (см. § V-8). Соответствующие  $t$ -критерии равны:

$$t \{b_0\} = 93,375/1,5 = 62,25; \quad t \{b_1\} = 18,875/1,5 = 12,58; \\ t \{b_2\} = 4,375/1,5 = 2,92; \quad t \{b_3\} = 15,375/1,5 = 10,25; \\ t \{b_{12}\} = 2,625/1,5 = 1,75; \quad t \{b_{13}\} = 0,125/1,5 = 0,083; \\ t \{b_{23}\} = 0,125/1,5 = 0,083; \quad t \{b_{123}\} = 0,125/1,5 = 0,083.$$

Сравнивая полученные значения с  $t_{\text{табл}}=2,37$  (при  $f=7$  и  $\alpha=0,05$ ), видим, что значимыми являются только коэффициенты  $b_0, b_1, b_2$  и  $b_3$ . Отбрасыв-

вая члены уравнения с незначимыми коэффициентами регрессии, получаем следующее уравнение:

$$\Delta S = 93 + 19x_1 - 4x_2 + 15x_3. \quad (\text{VIII-18})$$

Значения всех коэффициентов здесь округлены до целых чисел.

Теперь вычислим те же четыре коэффициента, но по результатам опытов I—IV (полуреплика A):  $b_0=93,5$ ;  $b_1=19$ ;  $b_2=-4,5$ ;  $b_3=18$ . Уравнение регрессии для модели (VIII-13) полуреплики A выглядит так:

$$\Delta S_A = 94 + 19x_1 - 4,5x_2 + 18x_3. \quad (\text{VIII-19})$$

Для полуреплики B по результатам опытов V—VIII ( $b_0=93,25$ ;  $b_1=18,75$ ;  $b_2=-4,25$ ;  $b_3=12,75$ ) получим аналогично

$$\Delta S_B = 93 + 18,75x_1 - 4,25x_2 + 12,75x_3. \quad (\text{VIII-20})$$

Как видно из уравнений (VIII-19) и (VIII-20), для обеих полуреplik существенно различаются коэффициенты  $b_3$ . Это, очевидно, связано с тем, что коэффициент  $b_3$  является смешанной оценкой для двух коэффициентов регрессии  $\beta_3$  и  $\beta_{12}$ . Хотя согласно модели (VIII-18) коэффициент  $b_{12}$  незначим, но он достаточно велик ( $b_{12}=2,625$ ), чтобы это сказалось при расчетах на различии  $b_3$  в обеих полурепликах. Этот результат достаточно убедительно иллюстрирует эффект смещения при использовании дробных реплик. Остальные же коэффициенты регрессии для полуреplik не отличаются существенно ни друг от друга, ни от коэффициентов общего уравнения (VIII-18).

В табл. VIII-2 приведены расчетные значения разности почернений, найденные для каждого из восьми опытов как по модели (VIII-3) —  $\Delta \hat{S}_u$ , так и по упрощенной модели (VIII-18) —  $\Delta \hat{S}_u'$ . Дисперсии адекватности согласно выражению (V-50) равны:

$$s_{ад}'^2 = 10,7; \quad s_{ад}^2 = 3,7.$$

Проверка адекватности модели по  $F$ -критерию приводит к следующему результату:

$$F' = 10,7/17,91 < 1; \quad F = 3,7/17,91 < 1.$$

Таким образом, модель (VIII-18) адекватно описывает экспериментальные данные.

В примере значимыми являются все три исследуемых фактора. При этом наиболее сильно действуют факторы  $X_1$  и  $X_3$ . Соотношение же пробы в смеси с угольным порошком (фактор  $X_2$ ) влияет значительно слабее, причем знак коэффициента  $b_2$  отрицательный. Последнее означает, что с увеличением степени разбавления пробы разность почернений увеличивается. Вероятно, такой результат связан с тем, что при значительном разбавлении в дуговом режиме создаются условия для более эффективного испарения и возбуждения пробы. Отметим, однако, что изменение степени разбавления достаточно слабо влияет на разность почернений.

Так как полученная модель является линейной и адекватной, можно перейти к следующему этапу активного эксперимента — к оптимизации условий увеличения  $\Delta S$ .

### § VIII-5. Оптимизация по методу Бокса—Уилсона (крутое восхождение по градиенту)

Из модели (VIII-18) следует, что увеличения  $\Delta S$  можно достигнуть путем повышения как концентрации буфера в смеси с пробой, так и силы тока источника возбуждения. Кроме того, увели-

чение отношения весовых частей пробы и угольного порошка также должно привести к росту  $\Delta S$ . Поскольку модель линейна, теоретически при соответствующем изменении всех трех факторов разность почернений  $\Delta S$  должна возрастать безгранично. Однако в действительности имеются два обстоятельства, которые препятствуют этому.

Во-первых, экспериментатор ограничен некоторыми принципиальными и техническими возможностями. Так, концентрацию буфера нельзя сделать большей 100 %, максимальная сила тока генератора не может быть выше предусмотренной параметрами его электрической схемы и т. д.

Во-вторых, модель (VIII-18) справедлива лишь для определенной области факторного пространства вокруг центра эксперимента. За пределами этой области значения коэффициентов регрессии могут оказаться отличающимися от найденных. Наоборот, другие коэффициенты (например, при членах взаимодействия или при квадратичных членах) за пределами этой области могут оказаться значимыми.

Таким образом, при обсуждении путей улучшения отклика следует говорить лишь о достижении некоторого оптимального его значения, соответствующего данной адекватной модели.

В случае линейной модели, аналогичной (VIII-13), поверхность отклика представляет собой плоскость (или гиперплоскость) в пространстве факторов. В более сложных случаях [например, модель (VIII-3)], поверхность может иметь очень сложный, криволинейный характер. Оптимизация отклика при геометрической интерпретации эксперимента заключается в движении по поверхности отклика из области эксперимента в такую часть этой поверхности, в которой функция отклика имеет оптимальное значение.

В качестве одного из способов оптимизации Г. Боксом и К. Уилсоном было предложено сочетать факторный эксперимент с движением по градиенту.

Коэффициенты регрессии при линейных членах модели эксперимента являются первыми производными (градиентами) функции отклика по соответствующим факторам. Поэтому наиболее быстрый путь достижения экстремума отклика — это движение в направлении этих градиентов, т. е. в соответствии со знаком и численным значением коэффициентов  $b_i$ . В общем случае для оптимизации отклика можно предложить следующие качественные правила.

1. Положительный знак коэффициента регрессии при линейном члене показывает, что для увеличения (уменьшения) отклика значение данного фактора следует также увеличить (уменьшить).

2. Отрицательный знак коэффициента регрессии при линейном члене показывает, что для увеличения (уменьшения) отклика значение данного фактора следует уменьшить (увеличить).

3. Если коэффициент регрессии парного взаимодействия имеет положительный знак, то для увеличения отклика следует оба

взаимодействующих фактора *одновременно* либо увеличивать, либо уменьшать.

4. Если коэффициент парного взаимодействия отрицателен, то для увеличения отклика значения факторов необходимо изменять одновременно в противоположных направлениях (один из факторов увеличивать, а второй уменьшать).

Перечисленные качественные правила следует дополнить количественными: *движение по градиенту при линейном уравнении для функции отклика осуществляется последовательными шагами, которые пропорциональны произведению коэффициента регрессии каждого фактора на его интервал варьирования.*

Шаг эксперимента для  $k$ -го фактора

$$h_k = b_k \Delta X_k. \quad (\text{VIII-21})$$

Для примера VIII-1 шаги эксперимента для каждого из трех факторов равны:

$$h_1 = 18,9 \cdot 0,1 = 1,9 \%;$$

$$h_2 = (-4,4) \cdot 0,2 = -0,88;$$

$$h_3 = 15,4 \cdot 2 = 30,8\text{A}.$$

Шаг для третьего фактора очень велик, изменение силы тока следует проводить гораздо меньшими шагами, например равными 2 А. Линейная модель позволяет уменьшить все шаги  $h_k$  пропорционально в 15,4 раза. После такого пересчета получим

$$h_1 = 1,9/15,4 \approx 0,1 \%; \quad h_2 = -0,88/15,4 \approx -0,06; \quad h_3 = 2\text{A}.$$

Движение по градиенту следует начинать из центра эксперимента, т. е. из точки  $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ . Составим таблицу мысленных опытов, соответствующих последовательному изменению факторов на  $h_k, 2h_k, 3h_k \dots$ . Каждый из таких опытов представляет изменение факторов на один шаг по сравнению с предыдущим опытом. Количество мысленных опытов и переход от них к практически реализуемому эксперименту диктуется конкретными техническими возможностями, теоретическими соображениями, а также соображениями здравого смысла.

В табл. VIII-3 шаговое изменение факторов приведено в незакодированном виде, так как эта таблица должна служить руководством для эксперимен-

Т а б л и ц а VIII-3

Мысленные опыты к численному примеру VIII-1

Мысленные опыты	Факторы			Расчетное значение отклика $\widehat{\Delta S}$
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	
Нулевой уровень	0,2	0,30	6	93
$h$ (опыт № 1)	0,3	0,24	8	128
$2h$ (опыт № 2)	0,4	0,18	10	164
$3h$ (опыт № 3)	0,5	0,12	12	186

татора-спектроscописта. Произведя кодирование согласно выражению (VIII-4), можно вычислить расчетные значения отклика (последняя графа табл. VIII-3).

Так, для опыта № 2 имеем

$$x_1 = \frac{0,4 - 0,2}{0,1} = 2; \quad x_2 = \frac{0,18 - 0,3}{0,2} = -0,6; \quad x_3 = \frac{10 - 6}{2} = 2.$$

Подставляя эти значения в формулу (VIII-18), получаем

$$\Delta S = 93 + 19 \cdot 2 - 4,6 (-0,6) + 15 \cdot 2 = 164 \text{ единицы почернений.}$$

Согласно нашей модели уже после двух шагов эксперимента мы должны получить существенное увеличение  $\Delta S$ . Поэтому можно провести первый практический эксперимент, соответствующий условиям опыта № 2.

При малых значениях  $b$  или  $\Delta X$  число мысленных опытов может быть очень велико. Поэтому мысленные опыты и простой расчет значений отклика по модели эксперимента позволяют значительно сократить практическую экспериментальную работу.

Если проведенные эксперименты покажут, что в каком-либо из шагов имеет место ухудшение отклика, например уменьшение  $\Delta S$ , по сравнению с предыдущим шагом эксперимента, это может означать, что модель перестает описывать адекватно данные эксперимента и следует искать другой вид модели.

Приведенный численный пример является лишь некоторой наглядной иллюстрацией возможностей статистического планирования экспериментов и его основных принципов. Более подробное описание теории эксперимента и его активного планирования читатель найдет в работах [1, 39].

## § VIII-6. Выявление и учет спектроскопических влияний с помощью факторного эксперимента

Пример VIII-2. Рассмотрим использование приемов планирования эксперимента для исследования и учета взаимного влияния больших концентраций элементов меди и свинца при их определении в полупроводниковом сплаве  $Bi_2(Te, Se)_3$  по результатам работы [4]. Исследовалась зависимость каждой из разностей лючрнений аналитических пар  $Cu$  282,4 нм —  $Bi$  279,9 нм и  $Pb$  266,3 нм —  $Bi$  279,9 нм от концентраций обоих элементов. Был осуществлен полный факторный эксперимент  $2^2$  согласно модели, представленной системой двух уравнений

$$\Delta S_{Cu} = \Delta S_{Cu}^0 + b'_{Cu} Z_{Cu} + b'_{Pb} Z_{Pb} + b'_{Cu, Pb} Z_{Cu} Z_{Pb};$$

$$\Delta S_{Pb} = \Delta S_{Pb}^0 + b''_{Cu} Z_{Cu} + b''_{Pb} Z_{Pb} + b''_{Cu, Pb} Z_{Cu} Z_{Pb},$$

где  $Z$  — значения концентраций примесей, закодированные согласно выражению (VIII-7).

Избранные уровни концентраций составляли для меди 1 и 10, для свинца 0,2 и 2,0 % по массе.

Полученные уравнения регрессии (после оценки значимости коэффициентов регрессии, корректировки моделей и проверки их адекватности) имеют следующий вид:

$$\Delta S_{Cu} = -0,40 + 0,61 Z_{Cu} - 0,04 Z_{Cu} Z_{Pb}; \quad (VIII-22)$$

$$\Delta S_{Pb} = 0,15 + 0,05 Z_{Cu} + 0,38 Z_{Pb}. \quad (VIII-23)$$

Из этих уравнений следует, что наличие свинца в пробах не влияет значительно на разность почернений меди. Эффект взаимодействия незначим и начинает влиять на значение  $\Delta S_{Cu}$  только при достаточно больших концентрациях меди и свинца. Значение же  $\Delta S_{Pb}$  зависит, кроме того, и от концентрации меди. Таким образом, определение свинца по аналитическому графику, построенному на основании эталонов, не содержащих меди, должно привести к систематическим погрешностям, причем разным для различных концентраций меди, если эта примесь присутствует в пробе.

Уравнения (VIII-22) и (VIII-23) являются одновременно и аналитическими выражениями для определения неизвестных концентраций меди и свинца. Для этого следует решить оба уравнения совместно относительно  $Z_{Cu}$  и  $Z_{Pb}$ :

$$Z_{Cu} = (\Delta S_{Cu} + 0,40)/0,61;$$

$$Z_{Pb} = (0,61 \Delta S_{Pb} - 0,05 \Delta S_{Cu} - 0,11)/0,23.$$

Затем  $Z_{Cu}$  и  $Z_{Pb}$  декодируются в значения концентраций. Все эти операции удобно проводить с помощью ЭВМ.

Аналогично в работе [4] были найдены зависимости для  $\Delta S$  при определении обоих элементов в сплаве  $(Sb, Bi)_2Te_3$ . В тех же интервалах концентраций меди и свинца получены уравнения регрессии

$$\Delta S_{Cu} = 0,47 + 0,52 Z_{Cu}; \quad (VIII-24)$$

$$\Delta S_{Pb} = 0,11 + 0,21 Z_{Pb}, \quad (VIII-25)$$

которые показывают отсутствие взаимных влияний при определении обеих примесей. Формулы (VIII-24) и (VIII-25) также могут быть использованы для построения аналитических графиков или для расчета концентраций. Однако без применения ЭВМ формулами пользоваться неудобно из-за необходимости операции декодирования.

Указанный прием факторного эксперимента можно распространить и на общий случай исследования спектроскопических влияний  $k$  примесей. Но при этом однозначное решение системы из  $k$  уравнений регрессии возможно лишь при отсутствии эффектов взаимодействий примесей. Для учета взаимных влияний в процессе спектрального анализа очень сложных по составу объектов возможно приближенное решение такой системы с помощью ЭВМ [15a].

## ГЛАВА IX

### КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ. ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ВБЛИЗИ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ. РАСЧЕТЫ ПРИ ПРОБООТБОРЕ И ПРИГОТОВЛЕНИИ ЭТАЛОНОВ

#### § IX-1. Контроль качества аналитической службы

Какой бы высокой ни была воспроизводимость аналитических определений, всегда существуют систематические факторы, действие которых приводит к расхождению результатов между от-

дельными исполнителями или отдельными лабораториями. Цель контроля качества аналитической службы поэтому, во-первых, заключается в выявлении и устранении этих систематических погрешностей. Во-вторых, целью контроля аналитической службы является оценка степени соответствия фактической воспроизводимости определений той воспроизводимости, которая предусмотрена применяемым методом анализа. Только в случае такого соответствия результаты анализа будут укладываться в границы допуска, установленного для расхождения между параллельными при определении контролируемого элемента.

Статистические принципы внутрилабораторного контроля. В настоящее время для контроля качества внутрилабораторных аналитических определений применяется однократный выборочный контроль. Для всех видов количественных аналитических определений компонентов полезных ископаемых и горных пород, выполняемых химико-аналитическими, спектральными, рентгеноспектральными и ядерно-физическими методами, этот контроль осуществляется на основании единой инструкции [17]. Для этого наряду с текущими определениями из числа проб той же партии выполняется некоторое количество контрольных определений. Количество контрольных проб зависит от общего числа проб анализируемой партии. Число промахов (т. е. результатов анализа, расхождение между которыми выходит за допустимые пределы) не должно превышать некоторого числа, называемого *приемочным*. Количество контрольных проб и приемочное число определяются на основании статистических оценок с учетом ошибок первого и второго рода при доверительной вероятности равной 95 %.

Таблица IX-1

**Необходимый объем выборки и приемочные числа для различных объемов партии [17]**

Объем анализируемой партии проб, шт., от—до	Объем контрольной выборки, шт.	Приемочное число в выборке при контроле	
		А	Б
2—8	2	0*	0
9—15	3	0*	0
16—25	5	0*	0
26—50	7	1	0
51—90	13	2	1
91—150	20	3	2
151—280	32	5	3
281—500	50	7	5
501—1200	80	7	5
1201—3200	125	14	12

\* Разрешается принять партию также и с одним промахом при значении приемочного числа  $A=0$ , но только в том случае, когда среднее значение  $P/D$  для остальных проб контрольной выборки равно или меньше 0,7.

В табл. IX-1 приведены приемочные числа и необходимый объем контрольной выборки, установленные инструкцией [17]. При этом предусмотрены две ступени внутреннего контроля: нормальный А и жесткий Б. Качество аналитической работы определяется по числу промахов (больше или меньше табличного приемочного числа) и по отношению расхождения между основным и повторным результатами промаха к допустимому расхождению  $D$  для данного интервала концентраций. Допуск  $D$  не зависит от применяемых методов анализа и устанавливается на основании большого фактического материала о среднем достигнутом уровне воспроизводимости при анализе каждого из фиксированных интервалов концентрации анализируемого элемента. В табл. IX-2 приведено извлечение из приложения к работе [17] с допусками  $D$  при определении некоторых элементов и оксидов.

Таблица IX-2

Допустимые расхождения  $D$  между первичным и повторным определениями (отн. %) при анализе рядовых проб (III категории) с 95 %-ной доверительной вероятностью [17]

Фиксированные значения интервалов содержания, %	Оксид							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	MgO
60—69,99	3,0	—	2,0	—	—	1,9	—	—
50—59,99	3,5	3,0	2,3	—	3,5	2,3	—	4,2
40—49,99	4,5	4,0	2,6	—	4,0	2,8	—	4,7
30—39,99	6,0	5,0	3,0	—	5,0	3,6	—	5,2
20—29,99	8,0	6,5	4,0	—	6,0	5,4	—	7,0
10—19,99	10	8,0	6,0	10	9,0	9,0	—	9,5
5—9,99	15	12	12	15	14	14	—	13
2—4,99	22	18	20	21	19	19	15	18
1—1,99	30	26	28	27	25	26	19	26
0,5—0,99	42	40	38	36	33	34	24	36
0,2—0,499	55	55	48	46	45	47	30	46
0,1—0,199	70	70	58	56	60	60	39	60
0,05—0,099	80	83	70	66	78	75	50	75
0,02—0,049	83	83	80	78	83	83	63	83
0,01—0,019	83	83	83	83	83	83	69	83
0,005—0,0099	83	83	83	83	83	83	73	83
0,002—0,0049	83	83	83	83	83	83	78	83
0,001—0,0019	83	83	83	83	83	83	83	83
0,0005—0,00099	83	83	83	83	83	83	83	83

Расхождения для двух параллельных определений между основным  $C_1$  и повторным  $C_2$  результатами (в процентах) рассчитывают по формуле

$$П = \frac{C_1 - C_2}{\bar{C}} \cdot 100 = \frac{2(C_1 - C_2)}{C_1 + C_2} \cdot 100, \quad (IX-1)$$

где  $П$  — промах.

Значение  $\Pi$  сравнивают с допуском  $D$ . Все результаты контрольных анализов считаются принятыми, если число промахов не превышает приемочного числа в табл. IX-1.

Пример IX-1. В табл. IX-3 приведен расчет результатов внутреннего контроля анализов проб железных концентратов. При общем числе проб в партии 100 шт. контролю подлежит выборка объемом 15 проб. Эти пробы отбираются в случайном порядке и анализируются двукратно. Результат анализа пробы 13 выходит за пределы допуска  $D=2,3$  (см. табл. IX-2). Так как при контроле воспроизводимости согласно табл. IX-1 для нормального контроля допускается 2 промаха, партия принимается.

Таблица IX-3

Контроль воспроизводимости при определении железа в железных концентратах (общее число контролируемых проб 100)

Номер пробы	$C_1, \%$	$C_2, \%$	$\Pi, \%$
1	54,05	54,60	1,01
2	54,07	54,70	1,16
3	54,05	55,20	0,27
4	54,05	53,95	0,19
5	54,47	54,37	0,18
6	54,12	54,22	0,18
7	54,12	53,12	1,86
8	54,50	53,82	1,26
9	55,20	54,87	0,60
10	52,80	52,90	0,19
11	52,97	52,25	1,37
12	54,70	54,16	0,99
13	55,08	53,81	2,32
14	55,00	54,18	1,50
15	54,07	54,70	1,16
Сумма	813,25	810,85	14,24
Среднее	54,217	54,057	0,95

Статистические принципы межлабораторного (внешнего) контроля. В отличие от внутреннего контроля, внешний не предусматривает оценки воспроизводимости. Его цель — это оценка значимости систематических погрешностей по сравнению со случайными, регламентируемыми таблицей допустимых расхождений.

Систематические расхождения оцениваются следующим образом. Внешнему (повторному) контролю подвергаются пробы, первичный анализ которых проводился контролирующей (арбитражной) лабораторией. Мерой систематических расхождений согласно инструкции [17] установлено значение средних разностей между результатами контролируемой и арбитражной лабораторий независимо от применяемых методов анализа.

На внешний контроль направляется не менее 5% от общего числа проанализированных проб. Минимальный объем  $n$  выборки

составляет 8 проб по каждому интервалу содержаний. Для анализируемых элементов составляют таблицу, аналогичную табл. IX-2, в которую заносят допустимые расхождения  $D$  для каждого из этих интервалов. В табл. IX-4 приведены значения  $D$  при анализе минерального сырья. Расчеты для выявления систематической погрешности проводятся следующим образом.

Таблица IX-4

Усредненные допустимые расхождения  $D$  (отн. %) при внешнем лабораторном контроле [17]

Интервал	Фиксированные значения интервалов содержаний, %	Содержание в середине интервала $C_0$ , %	Элемент или оксид											
			BeO	Bi	Ga	Ge	In	Cd	Mo	Pb	Na <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	
I	40—70	55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	10—39,99	25	3	—	—	—	—	—	—	—	4	5	—	—
III	2—9,99	6	8	—	—	—	—	—	—	—	10	18	—	—
IV	0,5—1,99	1,25	15	—	—	—	—	—	14	11	22	32	—	—
V	0,1—0,49	0,3	24	26	18	18	—	24	27	36	51	45	45	45
VI	0,02—0,099	0,06	39	40	28	28	36	44	48	54	72	65	65	65
VII	0,005—0,019	0,0125	66	68	38	42	53	65	75	76	83	83	83	83
VIII	0,001—0,0049	0,003	83	83	55	61	73	83	83	83	83	83	83	83
IX	0,0002—0,00099	0,0006	83	83	77	78	83	83	83	83	83	83	83	83
X	0,00005—0,00019	0,000125	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83

Примечание. Данные этой таблицы рассчитаны на основании допустимых расхождений согласно инструкции по внутрилабораторному контролю (интервалы укрупнены, допустимые расхождения усреднены). Для концентраций менее 0,00019 % значение  $D$  остается равным 83.

1. Усредняются как результаты основных парных определений всех проб для внешнего контроля (среднее  $\bar{C}_1$ ), так и результаты определяющей лаборатории (среднее  $\bar{C}_2$ ):

$$\bar{C}_1 = (C'_1 + C''_1)/2; \quad \bar{C}_2 = (C'_2 + C''_2)/2;$$

здесь одним и двумя штрихами обозначены параллельные результаты основного и контрольного анализов.

2. Вычисляется среднее расхождение  $\bar{d}_{\text{отн}}$  между основными и арбитражными определениями:

$$\bar{d}_{\text{отн}} = \frac{\sum^n (\bar{C}_1 - \bar{C}_2)}{nC_0} \cdot 100 = \frac{\bar{d}_{\text{абс}}}{C_0} \cdot 100, \quad (\text{IX-2})$$

где  $C_0$  — концентрация, соответствующая середине фиксированного интервала в табл. IX-4.

Формула (IX-2) применяется для результатов химических методов анализа. Для спектральных методов, у которых в широком интервале концентраций наблюдается постоянство коэффициента вариации, более пригодна формула

$$\bar{d}_{\text{отн}} = \frac{\sum^n (\bar{c}_1/\bar{c}_2 - 1)}{n} \cdot 100. \quad (\text{IX-3})$$

3. Партия проб считается прошедшей внешний контроль, если выполняется следующее неравенство:

$$(|\bar{d}_{\text{отн}}| \sqrt{n})/D \leq u_{0,95}/(2 \sqrt{2}) \approx 0,7; \quad (\text{IX-4})$$

допуск  $D$  находят из табл. IX-4.

4. Если в партии контрольных анализов обнаружено систематическое расхождение, об этом уведомляется основная лаборатория, которая совместно с контролируемой принимает меры по устранению причин расхождения.

Пример IX-2. В табл. IX-5 приведены результаты внешнего контроля определений содержания индия методом спектрального анализа. Согласно формуле (IX-3) находим

$$\sum^8 (\bar{c}_1/\bar{c}_2 - 1) = -0,22; \quad \bar{d}_{\text{отн}} = (-0,22/8) \cdot 100 = -2,75.$$

Если известно, что для интервала содержаний индия 0,02—0,099 % допуск  $D$  равен 36, тогда по формуле (IX-4) находим

$$2,75 \sqrt{8}/36 = 0,216 < 0,70,$$

и партия контрольных анализов принимается.

Таблица IX-5

Контроль систематической погрешности определения содержания индия по результатам спектрального анализа

Номер пробы	$\bar{c}_1, \%$	$\bar{c}_2, \%$	$\bar{c}_1/\bar{c}_2$	$\bar{c}_1/\bar{c}_2 - 1$
1	0,035	0,034	1,029	+0,029
2	0,039	0,041	0,951	-0,049
3	0,018	0,022	0,818	-0,182
4	0,065	0,065	1,00	0,000
5	0,034	0,032	1,062	+0,062
6	0,032	0,030	1,067	+0,067
7	0,041	0,043	0,953	-0,047
8	0,018	0,020	0,900	-0,100

§ IX-2. Расчеты, связанные с вычислением предела обнаружения. Статистическая оценка значимости аналитического сигнала вблизи предела обнаружения

Определение предела обнаружения (ПО), данное на с. 77, указывает на необходимость применения статистических критериев для оценки его значения. Очевидно, что концентрация  $C_{\text{ПО}}$ , соответствующая ПО, должна вызывать такой аналитический сигнал  $a_{\text{ПО}}$ , который с доверительной вероятностью  $P$  может быть зарегистрирован среди сигналов помех. Поэтому статистическая задача заключается в учете флуктуаций помех, т. е. в построении таких доверительных границ для  $a_{\text{ПО}}$ , которые учитывали бы как ошибку первого рода: *ложную тревогу* — принятие сигнала помехи  $a_{\text{хол}}$  за полезный сигнал, так и ошибку второго рода: *пропуск сигнала*, когда полезный сигнал принимается за сигнал помехи.

На рис. IX-1 приведены вероятностные кривые, отвечающие задаче подобной оценки ПО. Значение  $a_{\text{кр}}$  соответствует некоторому критическому сигналу. Все сигналы, превышающие  $a_{\text{кр}}$ , полагаются полезными. Минимальный полезный сигнал  $a_{\text{ПО}}$ , таким образом, регистрируется с вероятностями, определяемыми ошибками обоюродного рода, равными  $P_{\alpha} = 1 - \alpha$  и  $P_{\beta} = 1 - \beta$ . Условие отличия наименьшего полезного сигнала  $a_{\text{ПО}}$  от сигнала помех  $a_{\text{хол}}$  при нормальном распределении обоих сигналов имеет следующий вид:

$$a_{\text{ПО}} \geq a_{\text{хол}} + u_{1-\alpha} \sigma_{\text{хол}} + u_{1-\beta} \sigma_{\text{ПО}}. \quad (\text{IX-5})$$

Здесь  $a_{\text{хол}}$  — суммарный сигнал (например, плотность почернения на месте аналитической линии), который складывается в общем случае из сигнала фона и сигнала аналитической линии холостого опыта. Выражение (IX-5) соответствует условию обнаружения минимального сигнала при каждом единичном измерении. В случае, когда  $\sigma_{\text{хол}}$  и  $\sigma_{\text{ПО}}$  определены по большому числу параллельных (объемы соответствующих выборок  $n_1$  и  $n_2$ ), выражение (IX-5) переходит в формулу

$$a_{\text{ПО}} \geq a_{\text{хол}} + u_{1-\alpha} \sigma_{\text{хол}} / \sqrt{n_1} + u_{1-\beta} \sigma_{\text{ПО}} / \sqrt{n_2}. \quad (\text{IX-5a})$$

Для малого числа параллельных значения критерия  $u$  в формуле (IX-5) следует заменить на соответствующие значения  $t_{\alpha}$  и  $t_{\beta}$  критерия Стьюдента, а также следует использовать выборочные стандартные отклонения  $s_{\text{хол}}$  и  $s_{\text{ПО}}$ .

При отсутствии сигнала холостого опыта, т. е. сигнала аналитической линии, связанного с загрязнениями, значение  $a_{\text{ПО}}$  (например, разности почернений  $\Delta S_{\text{ПО}}^*$ ) полностью определяется флуктуациями фона. Для малого числа измерений  $n$

$$\Delta S_{\text{ПО}}^* = \overline{\Delta S_{\text{ф}}^*} + (t_{\alpha} / \sqrt{n}) (s_{\text{ПО}} + s_{\text{ф}}), \quad (\text{IX-6})$$

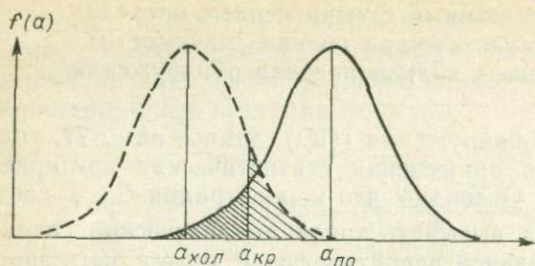


Рис. IX-1. Кривые распределения аналитических сигналов и критические области для задачи оценки предела обнаружения.

где  $s_{\text{ПО}}$  и  $s_{\text{Ф}}$  — стандартные отклонения минимального аналитического сигнала и фона;  $\overline{\Delta S_{\text{Ф}}^*}$  — среднее значение разностей почернения фона на месте аналитической линии и фона на таком же расстоянии от этой линии, как и при измерениях сигнала  $\Delta S_{\text{Л+Ф}}^*$ . Вблизи ПО для расчета сигналов  $\Delta S_{\text{Ф}}^*$  и  $\Delta S_{\text{Л+Ф}}^*$  рекомендуется проводить измерение фона на строго постоянном расстоянии от аналитической линии. Это расстояние измеряют с помощью микрометрического винта микрофотометра, производя начало отсчета от максимума некоторой реперной линии (обычно линии элемента основы), присутствующей в спектрах пробы и холостого опыта [19].

Надежность обнаружения сигнала  $a_{\text{ПО}}$  определяется не только доверительной вероятностью, с которой мы желаем его обнаружить (т. е. доверительными коэффициентами  $u$  или  $t$ ). Эта надежность зависит также от ошибок обоого рода и от значения критического сигнала  $a_{\text{кр}}$ . Если для упрощения полагать, что  $u_{1-\alpha} = u_{1-\beta}$ , а  $\sigma_{\text{ПО}} = \sigma_{\text{хол}} = \sigma$ , то при сигнале  $a_{\text{ПО}}$ , превышающем помехи на величину  $3\sigma$  ( $P = 99,7\%$ ), вероятности обнаружения сигнала будут равны [30]:

$$99,86\% \text{ при } a_{\text{кр}} = 0;$$

$$93,3\% \text{ при } a_{\text{кр}} = 1,5\sigma;$$

$$50\% \text{ при } a_{\text{кр}} = 3\sigma.$$

Таким образом, вероятность ошибки второго рода и вероятность обнаружения в последнем случае таковы, что появление сигнала (например, линии в спектре) возможно в половине зарегистрированных случаев. Для того чтобы аналитический сигнал от минимального содержания регистрировался с очень большой надежностью (например, при вероятности пропуска сигнала  $\beta \leq \leq 0,14\%$ ), необходимо увеличить значение  $a_{\text{кр}}$  до  $6\sigma$ . Соответствующая такому значению концентрация  $C_{\text{гар}}$  названа Г. Кайзером *гарантированным пределом чистоты*. Для концентрации  $C_{\text{гар}}$  выражение (IX-5) принимает вид

$$a_{\text{гар}} = a_{\text{хол}} + 6\sigma_{\text{ПО}} \quad (\text{IX-7})$$

(при условиях  $u_{1-\alpha} = u_{1-\beta}$  и  $\sigma_{\text{ПО}} = \sigma_{\text{хол}}$ ).

Вблизи ПО распределения  $u$  и  $t$  выполняются не всегда. Это особенно относится к распределению сигнала холостого опыта из-за многообразия причин его возникновения. Поэтому вместо доверительных коэффициентов  $u$  и  $t$  следует брать некоторые коэффициенты  $k$ , значения которых гарантировали бы обнаружение сигнала  $a_{\text{ПО}}$  с требуемой вероятностью. Как отмечено выше, для концентрации  $C_{\text{Гар}}$ , несколько большей  $C_{\text{ПО}}$ , это значение  $k$  равно шести.

Для разностных сигналов, какими являются  $\Delta S^*$  или  $\lg R$ , значения коэффициентов  $u$  или  $t$  в выражении (IX-5) следует дополнить согласно формуле (VII-8) множителем  $\sqrt{2}$ . Так, при  $u = 3$  ( $k = 3\sqrt{2} \approx 4,2$ ) регистрация полезного сигнала произойдет при

$$a_{\text{ПО}} \geq a_{\text{хол}} + 4,2\sigma_{\text{хол}} + 4,2\sigma_{\text{ПО}} \quad (\text{IX-8})$$

при условии  $u_{1-\alpha} = u_{1-\beta}$ .

Математиком П. Л. Чебышевым было показано, что в ситуации, когда закон распределения неизвестен, вероятность отклонения среднего результата  $\bar{x}$  случайной величины от ее математического ожидания  $\xi$  на величину  $k\sigma$  во всяком случае не больше  $1/k^2$ :

$$P \{ |\bar{x} - \xi| > k\sigma_x / \sqrt{n} \} < 1/k^2. \quad (\text{IX-9})$$

Естественно, что коэффициенты  $k$  неравенства (IX-9) много больше, чем  $u$  или  $t$ . Так, при  $P = 0,95$  значение  $1/k^2 = 1/20$ , т. е.  $k \approx 5$  (при нормальном распределении для той же вероятности  $u = 1,96$ ). Выражение (IX-5) для неизвестного закона распределения малых значений аналитических сигналов переходит в

$$a_{\text{ПО}} = a_{\text{хол}} + k_1\sigma_{\text{хол}} + k_2\sigma_{\text{ПО}}, \quad (\text{IX-10})$$

где  $k_1$  и  $k_2$  выбираются для сигнала  $a_{\text{хол}}$  и полезного сигнала в зависимости от заданных вероятностей ошибок обоого рода.

Пользоваться неравенством (IX-9) можно лишь в случаях, когда значение математического ожидания  $\xi$  остается постоянным. Для трудоемких процессов обогащения и концентрирования проб при анализе малых содержаний появление новых источников загрязнений может сильно изменить среднее холостого опыта. Поэтому использование неравенства Чебышева для расчета значений  $k$  в этом случае является проблематичным.

В производственной практике определения малых содержаний оценка ПО требуется, когда нижняя доверительная граница аналитического сигнала в пробе

$$a - ts_a / \sqrt{n}$$

непосредственно близка к сигналу от эталонного образца с наименьшей рабочей концентрацией. Однако при этом возникает за-

дача об исследовании значимости отличия сигнала  $a$  в пробе от сигналов  $a_{\text{хол}}$  или  $a_{\text{по}}$ .

При контроле материалов на чистоту, а также при выдаче результата анализа «элемент не обнаружен» значение ПО должно быть охарактеризовано определенным числом (концентрацией  $C_{\text{по}}$  или минимальным количеством  $m_{\text{по}}$ ), соответствующим сигналу  $a_{\text{по}}$ . Расчеты по приведенным выше формулам дают приближенные значения ПО, поэтому не следует характеризовать ПО более, чем одной значащей цифрой (надо писать, например,  $C_{\text{по}} \text{ Ag} = = 2 \cdot 10^{-8} \%$ ). В то же время для достаточно больших содержаний контролируемого элемента при анализе по слабым спектральным линиям (см. с. 80), когда в холостом опыте исключено получение сигналов от загрязнений, значение ПО определяется наиболее точно. В остальных случаях расчет ПО представляет интерес лишь для оценки аналитических возможностей определения малых содержаний при разработке новых методов анализа.

Из распространенных способов оценки значения ПО [19, 32, 41] отметим один, наиболее простой [19]. Для достаточно надежно определяемых концентраций, соответствующих линейной части аналитического графика, наблюдается постоянство коэффициента вариации  $v$ , т. е. линейная зависимость стандартной погрешности от концентрации [см. формулу (V-5)]. Таким образом, надежно определяемое практическое значение концентрации ПО  $C'_{\text{по}}$  должно находиться уже на линейной части кривой  $\sigma_a = f(C)$  и на начальном участке кривой  $v = \varphi(C)$ , когда значение  $v$  близко к постоянному.

Построение зависимостей  $f(C)$  и  $\varphi(C)$  не представляет трудностей. Для этого фотографируют по 20 параллельных спектров нескольких эталонов, близких по содержаниям к нижней рабочей границе концентраций и различающихся по концентрациям не более чем в 1,5—2 раза. Затем для каждого из эталонов вычисляют по результатам фотометрирования сигналов  $\lg A$  или  $A$  (см. с. 80) значения  $\sigma_a$  и  $v$ . Значения коэффициентов вариации откладывают на графике против соответствующих значений концентраций эталонов. По графику зависимости  $v = \varphi(C)$  находят значение  $v'$  и соответствующее ему значение  $C'_{\text{по}}$ , лежащее в начале участка  $v = \text{const}$ . В работе [19] показано, что вычисленные таким образом значения содержаний титана и железа в оксиде тантала практически соответствуют концентрациям  $C_{\text{гар}}$ , рассчитанным по упомянутому выше «шестисигмовому» критерию Кайзера.

Проведение холостого опыта и учет его помех. Холостой опыт заключается в том, что все физические или химические процедуры, которым подвергается проба (концентрирование, смешивание с буфером, растворение, экстракция и т. п.), производят в тех же условиях, но в отсутствие пробы.

При анализе следовых количеств элементов нельзя заранее полагать, отсутствует ли сигнал  $a_{\text{хол}}$  или претерпевает неслучай-

ное рассеяние из-за загрязнений в процессе проведения анализа. Поэтому использование, например, выражения (IV-8) для учета загрязнений, связанных с холостым опытом, в общем случае невозможно. Обычно учет помех проводится не путем коррекции аналитических сигналов, а непосредственно после расчета концентраций. Сигналу  $a_{x_{0,л}}$  соответствует на аналитическом графике некоторая концентрация элемента  $C_{x_{0,л}}$ , значение которой должно быть вычтено из концентрации  $C_{x+x_{0,л}}$ , полученной по тому же графику на основании аналитического сигнала пробы  $a_x$ . Таким образом, исправленное значение концентрации в пробе  $C'_x$  равно

$$C'_x = C_{x+x_{0,л}} - C_{x_{0,л}}$$

Отсутствие материала пробы в процедуре выполнения холостого опыта может привести к занижению значений  $C_{x_{0,л}}$ , поскольку условия холостого опыта несколько отличаются от воздействий, которым подвергается проба в процессе анализа. В работе [32] описан более точный способ учета загрязнений, основанный на том, что аналитическим процедурам подвергаются две разные навески пробы — целая и содержащая 0,1 часть навески.

Концентрация  $C'_x$  может быть определена на основании системы двух уравнений

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C'_x + C_{x_{0,л}}; \\ C_2 &= 0,1C'_x + C_{x_{0,л}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX-11})$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — содержания, полученные по аналитическим графикам в двух опытах;  $C'_x$  — истинное содержание элемента в пробе.

Решив систему (IX-11), можно найти как  $C'_x$ , так и  $C_{x_{0,л}}$ . Описанный способ учета концентрации  $C_{x_{0,л}}$  является по существу одной из модификаций метода добавок (см. § IV-1). При этом как  $C_{x_{0,л}}$ , так и  $C'_x$  можно оценить с большей точностью, если анализировать не одну, а несколько дробных навесок пробы.

Если процедура анализа достаточно сложна и есть потенциальные возможности для появления загрязнений, желательно число холостых опытов сделать равным числу параллельно обрабатываемых навесок пробы. В этом случае

$$C'_x = \bar{C}_{x+x_{0,л}} - \bar{C}_{x_{0,л}}$$

где средние значения концентраций без учета холостого опыта и в холостых опытах получены на основании одинакового числа параллельных, а поэтому обладают одинаковым статистическим весом.

Значение  $C_{\text{ПО}}$  при  $a_{\text{кр}} = 3\sigma$  с вероятностью  $P = 99,86\%$  появляется в половине случаев, т. е. при анализе вблизи ПО может оказаться, что в ряде спектров линия примеси вовсе не регистрируется. Было бы неправильно полагать, что содержания, соответствующие таким спектрам, равны нулю. Целесообразнее [9] при рас-

чете среднего учитывать верхнюю и нижнюю границы концентраций, первая из которых, очевидно, определяется также и значением  $C_{\text{ПО}}$ . Среднее значение  $\bar{C}$ , полученное по  $n_0+n$  измерениям (где  $n_0$  — число измерений, в которых содержание не зарегистрировано, а  $n$  — число измерений, в которых содержание зарегистрировано), должно находиться в пределах

$$\frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n_0+n} \leq \bar{C} \leq \frac{\sum_{i=1}^n C_i + n_0 C_{\text{ПО}}}{n_0+n},$$

где  $C_i$  — концентрация в каждом  $i$ -м измерении по зарегистрированному сигналу.

Указанные границы среднего, конечно, являются практически удобной, упрощенной оценкой, причем верхняя граница завышена. Однако значение среднего  $\bar{C} = \sum_{i=1}^n C_i/n$  в данном случае вряд ли имеет смысл из-за большой потери информации о содержании элемента.

### § IX-3. Расчеты при пробоотборе. Представительность пробы. Погрешность пробоотбора

Малые значения ПО эмиссионного спектрального анализа делают этот метод чувствительным к малейшим неоднородностям состава исследуемого объекта. Следствием этого является *локальность* метода — его способность регистрировать изменение состава в пробах малого объема и массы на небольшой поверхности или в тонком слое. Поэтому наличие неоднородностей в распределении исследуемого элемента в исходной пробе при использовании спектроаналитических методов может привести к значительной погрешности при определении средней концентрации, особенно при неправильном пробоотборе. Наиболее сложной задачей является отбор для анализа оптимальной массы средней пробы, состоящей из частей, различающихся по плотности, твердости или другим физико-химическим характеристикам. Именно такими являются руды и другие геологические объекты.

Геологический объект опробования для анализа разделяют на ряд последовательных проб. Из исходной (генеральной) пробы путем ее измельчения, перемешивания и сокращения готовят разведочную пробу. Из разведочной делают лабораторную (*общую*) пробу. Наконец, общую пробу измельчают до крупности 0,05 — 0,08 мм, перемешивают и сокращают, превращая в аналитическую (*частную*) пробу, из которой берут навески для конечных определений содержания элементов. Как правило, масса разведочных проб не превышает 1 кг, лабораторных 0,1—1 кг. Для классического химического и спектрального методов анализа при единичных массах навесок от 0,01 до 3 г масса частной пробы

(как суммы параллельных навесок) обычно не превышает 5—10 г [16].

Число частных проб  $m$  и число аналитических параллельных навесок  $n$  массой  $w$  в каждой из проб должны быть такими, чтобы суммарная масса всех определений  $W = mnw$  была достаточной для описания среднего состава геологического объекта. Последнее требование является условием *представительности пробы*, под которой, собственно, и понимается соответствие среднего результата определения истинному содержанию анализируемого элемента в пробе.

При анализе наблюдается статистическое рассеяние результатов как из-за неоднородности состава пробы, так и вследствие погрешности воспроизводимости. Масса представительной пробы при заданной доверительной вероятности должна гарантировать расхождение между равными по массе навесками не более допустимой погрешности измерения (допуска). Суммарная дисперсия рассеяния результатов при анализе каждой из  $m$  частных проб равна

$$s_{\Sigma}^2 = s_n^2 + s_b^2/n,$$

где  $s_n^2$  — дисперсия неоднородности (в § VII-5 она названа природной дисперсией);  $s_b^2$  — дисперсия воспроизводимости метода анализа.

Для  $m$  проб суммарная дисперсия

$$s_{\Sigma}^2 = s_n^2/m + s_b^2/(mn). \quad (\text{IX-12})$$

Из этой формулы следует, что при заданном числе измерений  $N = mn$  дисперсия  $s_{\Sigma}^2$  уменьшается при увеличении числа частных проб. При этом можно планировать анализ так, чтобы сократить до минимума число параллельных определений, не снижая общей воспроизводимости анализа.

Пример IX-3. Пусть требуется, чтобы общее число определений для получения представительной пробы было не более 18;  $s_n^2 = 0,04$ ;  $s_b^2 = 0,01$ .

1. При  $m=6$  и  $n=3$  согласно формуле (IX-12)

$$s_{\Sigma}^2 = 0,04/6 + 0,01/18 = 0,0073.$$

2. При  $m=9$  и  $n=2$

$$s_{\Sigma}^2 = 0,04/9 + 0,01/18 = 0,005.$$

В последнем случае при том же общем числе определений суммарная дисперсия уменьшилась более чем на 30 %, тогда как число параллельных сокращено до двух.

Другим фактором, влияющим на погрешность пробоотбора, а следовательно, и на представительность пробы, является степень измельчения материала. Чем меньше размер частиц, тем меньше влияние неоднородности объекта на представительность пробы. Рудные материалы, в которых содержание минерала мало,

а соотношение количеств контролируемого элемента в минерале и вмещающей породе очень велико, требуют высокой степени измельчения. Наоборот, для одной и той же массы представительной пробы при анализе минералов с высоким средним содержанием контролируемого элемента (например, натрия в природных солях — галите, сильвините и т. п.) допускается меньшая степень измельчения.

Минимальная масса представительной пробы  $W_{\min}$  связана со средним диаметром  $d$  частиц материала формулой Демонда—Хальфердаля

$$W_{\min} = kd^a, \quad (\text{IX-13})$$

где  $k$  — коэффициент неоднородности;  $a$  — постоянная.

Частный случай формулы (IX-13) при  $a=2$  часто используется для характеристики неоднородности руд. Так, для марганцевых руд (ГОСТ 16598—80)  $k \approx 1$ ; для железных руд (ГОСТ 15054—80)  $k$  меняется от 0,025 (однородная руда) до 0,1 (неоднородная); для руд цветных металлов (ГОСТ 14180—80) значение  $k$  лежит в пределах от 0,05 до 0,2. Для практических целей химического и спектрального анализа неоднородных объектов средний диаметр частиц пробы не должен превышать 0,1 мм [16].

Для руд, содержащих несколько минералов одного и того же элемента с различающимися физико-механическими характеристиками (например, с ковкими частицами, самородными или трудно истираемыми зернами), использование формулы (IX-13) нецелесообразно. Определение значения  $W_{\min}$  для таких объектов требует большой предварительной работы, направленной на изучение оптимальной степени измельчения.

Для идеально растертой (т. е. рандомизированной) пробы в общем случае между коэффициентом вариации  $v$  (или величиной  $s_r$ ) и минимальной массой  $W_{\min}$  существует следующее эмпирическое соотношение:

$$v = 100 (K/W_{\min})^{\beta}; \quad (\text{IX-14})$$

в частном случае

$$v = 100 (K/W_{\min})^{-0,5}. \quad (\text{IX-14a})$$

Значение  $K$  зависит от исходной неоднородности пробы и численно равно такой массе навески  $W$ , которая при единичном определении обеспечивает значение  $v$  не более 1 % с вероятностью равной 0,68 (предполагается, что неоднородность состава, соответствующая 1 отн. %, является несущественной). Коэффициент  $K$  зависит от содержания элемента в пробе и от воспроизводимости метода анализа. Поэтому одному значению  $v$  (например, равному 1 %) для различных элементов (и в разных объектах) соответствуют неодинаковые значения  $K$ . Так, по данным В. Г. Хитрова [16], в стандартных образцах миаскита (МИВ-1), диабазы (ДИМ-1) и перидотита (ПИМ-1) наибольшее значение  $K$  требуется для определения содержания воды ( $\text{H}_2\text{O}^-$ ) — соответственно

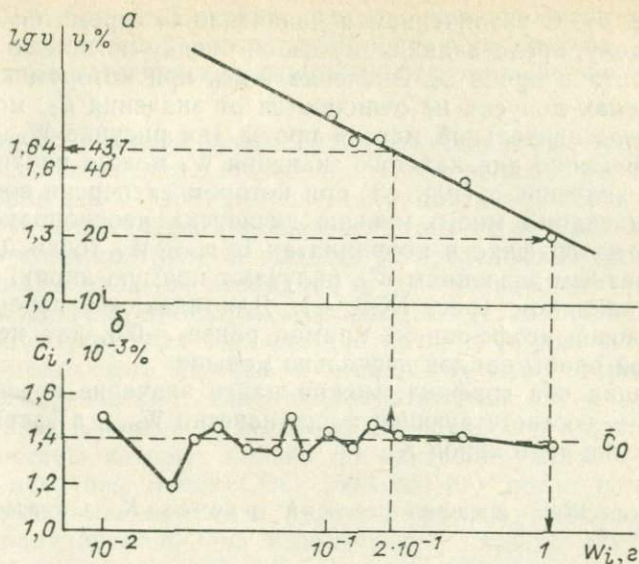


Рис. IX-2. Зависимость коэффициента вариации  $v$  и средней концентрации  $\bar{C}$  от массы аналитической навески  $\bar{W}$ .

1011, 1471 и 939 г, что отвечает значениям  $W_{\min}$ , равным 4,9, 7,19 и 4,6 г. Отметим, что для определения содержания воды в указанных стандартных образцах, близкого к 0,1%, обычно берут навески 0,5—0,8 г, т. е. на порядок меньше, что, естественно, приводит к нарушению условий представительности.

Выражение (IX-14a) можно переписать в виде

$$\sqrt{K/W_{\min}} \approx D/(2\sqrt{2}), \quad (\text{IX-15})$$

где  $D$  — допуск на аналитическое определение (см., например, табл. IX-3 и IX-5). Отсюда минимальная масса представительной пробы

$$W_{\min} = K/(8D)^2. \quad (\text{IX-16})$$

Эта приближенная формула вполне пригодна для практического использования в случаях, когда  $W_{\min}$  определяется для пробы, степень неоднородности которой соответствует условию

$$v \leq D/(2\sqrt{2}).$$

Значения  $K$  и  $W_{\min}$  можно найти экспериментально, изучая зависимость коэффициента вариации  $v$  или относительного стандартного отклонения и средних содержаний  $\bar{C}$  от массы расходуемой на анализ пробы  $W = n\omega$ . На рис. IX-2 приведены оба таких графика. Откладывая по оси ординат значения  $\bar{C}_i$ , а по оси абсцисс соответственно значения  $\lg W_i$ , получают ломаную линию

(рис. IX-2, б). С увеличением  $W_i$  значение  $\bar{C}_i$  стремится к некоторому пределу, представляющему собой оценку истинного содержания элемента в пробе  $\bar{C}_0$ . Значение  $W_{\min}$ , при котором колебания  $\bar{C}_i$  в пределах допуска не отличаются от значения  $\bar{C}_0$ , может считаться представительной массой пробы (на рисунке  $W_{\min}=0,2$  г).

Одновременно для каждого значения  $W_i$  можно найти соответствующее значение  $v$  (или  $s_r$ ), при котором дисперсия воспроизводимости заведомо много меньше дисперсии неоднородности. Откладывая на графике в координатах  $\lg v$ ,  $\lg W_i$  точки, соответствующие разным значениям  $W_i$ , получают прямую линию с отрицательным наклоном (рис. IX-2, а). Для идеально перемешанной пробы угловой коэффициент прямой равен  $-0,5$ , для нерандомизированной пробы наклон несколько меньше.

Совмещая оба графика, можно найти значение коэффициента вариации  $v$ , соответствующее массе навески  $W_{\min}$ , а затем рассчитать значение постоянной  $K$ .

Пример IX-4. Аналитический расчет  $K$ . Согласно формуле (IX-14) имеем

$$\lg v_i = \beta \lg K - \beta \lg W_i; \quad (\text{IX-17})$$

в частном случае [см. формулу (IX-14а)]

$$\lg v_i = -0,5 \lg K - (-0,5) \lg W_i.$$

Навеске  $W_i=0,2$  г ( $\lg W_i=-0,7$ ) соответствует значение  $v=43,7\%$  ( $\lg v=1,64$ ). Подставляя его в формулу (IX-17), получаем

$$\lg K = -2,58 \text{ и } K = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Графический расчет  $K$ . Из рис. IX-2, а находим  $\beta=-0,5$ . Навеске  $W_i=1$  г соответствует значение  $v=20\%$  ( $\lg v=1,3$ ); из формулы (IX-17) имеем

$$(-0,5) \lg K = \lg v \text{ или } (-0,5) \lg K = 1,3;$$

$$\lg K = -2,6 \text{ и } K = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г,}$$

что практически совпадает с результатом аналитического расчета.

Согласно работе [5] оба графика включают всю информацию о воспроизводимости, правильности результатов и о представительности проб. В сложных ситуациях (например, определение хрома в граните) контролируемый элемент содержится как в рассеянном состоянии, так и в виде мелких зерен, плохо поддающихся перемешиванию. В этой ситуации законы случайного распределения обеих форм элемента существенно различаются: для рассеянного состояния при больших значениях  $W$  это распределение стремится к нормальному, а для зерен — к распределению Пуассона. Такие ситуации требуют особого подхода при анализе [5].

#### § IX-4. Средства оценки правильности аналитических определений — стандартные образцы состава.

##### Расчеты при изготовлении синтетических порошковых эталонов

Количество и разнообразие систематических факторов, влияющих на результаты определений, настолько велики, что при внешнем контроле (см. с. 166) результаты анализа нескольких лабораторий могут существенно различаться, хотя их воспроизводимость при внутреннем контроле не выходит за пределы допусков. Вскрытие систематических погрешностей и их устранение возможны лишь при наличии стандартных образцов состава (СОС), содержание контролируемых элементов в которых строго аттестовано путем многократного анализа в нескольких лабораториях.

СОС геологических объектов представляют собой природные образцы, измельченные до необходимой крупности и состоящие из частиц, составы которых близки по контролируемому элементу. Большая исходная масса СОС (50—300 кг) после измельчения тщательно перемешивается и рандомизируется. Назначение СОС строго ограничивается. Они используются только для контроля правильности определений, оценки метрологических характеристик новых методов анализа и новой аналитической аппаратуры, при проведении межлабораторного контроля и арбитража. Используют их также для контроля состава вновь создаваемых СОС и контрольных (рабочих) стандартных образцов.

Для исключения систематических расхождений валовый состав анализируемых объектов при указанных процедурах контроля должен быть как можно ближе к составу СОС. Поскольку количество исследуемых пород, руд и минералов велико, оптимизация номенклатуры СОС и числа аттестуемых в них элементов — очень сложная задача. В настоящее время в СССР и странах, входящих в СЭВ, создано более 100 СОС горных пород, руд и продуктов их переработки. В монографии [16] имеются ссылки на соответствующие каталоги.

Аттестационная характеристика СОС включает номер СОС по Государственному реестру, тип СОС, содержание аттестуемого элемента и погрешность аттестации, соответствующую доверительной вероятности 0,95. В аттестате на образец СГ-1А содержание одного из элементов (например, титана) дано в виде таблицы.

Номер по Госреестру	Тип СОС	Содержание (% по массе)	Погрешность
520-74	Альбитизированный гранит СГ-1А	0,043	$\pm 0,003$

В аттестате приводятся также содержания элементов в пересчете на оксиды (для титана  $0,072 \pm 0,005$ ).

Ограничение числа СОС, часто предназначенных в основном для химического анализа, ставит проблему возможности их использования для оценки правильности спектрального анализа. Такое использование возможно, когда и пробы и СОС в ходе анализа претерпевают одинаковую химическую обработку или анализу подвергаются тождественные продукты (например, правильность спектрального анализа элементов в гранитах проверяется по упомянутому СОС СГ-1А).

Синтетические эталоны. Расчеты при изготовлении синтетических эталонов. Как правило, для большинства практических целей при анализе порошковых проб методами фотографического спектрального анализа в качестве эталонов используются стандартные образцы предприятий и лабораторий, которые готовят в виде синтетических смесей и затем аттестуют местными аналитическими средствами сами изготовители. При этом надо соблюдать следующие требования.

1. Молекулярный состав эталонов должен соответствовать молекулярному составу проб. В отдельных случаях, когда характер испарения и возбуждения анализируемого элемента в пробе и синтетическом эталоне одинаков, это требование может и не выполняться со всей строгостью. Однако различие по молекулярному и валовому составу может привести к значительной систематической погрешности при определении.

2. Эталоны должны обладать высокой степенью однородности по составу.

3. Эталоны должны сохраняться неизменными по составу в течение всего времени их использования.

4. Состав эталонов должен быть определен с достаточно малой погрешностью, которая с высокой доверительной вероятностью была бы незначима по сравнению со случайными и систематическими погрешностями методов определения с помощью этих эталонов. Это же требование должно выполняться и по отношению к концентрации элемента сравнения (внутреннего стандарта).

В работе [32] приведены критерии значимости систематической  $\sigma_{\text{сист}}$  и случайной  $\sigma_{\text{сл}}$  погрешностей, обусловленных эталонами. Поскольку случайная погрешность, вносимая эталонами, может быть уменьшена путем увеличения числа параллельных, то достаточным критерием незначимости такой погрешности является условие

$$\sigma_{\text{сл}} \leq 0,36\sigma_{\text{ан}}, \quad (\text{IX-18})$$

где  $\sigma_{\text{ан}}$  — средняя квадратическая погрешность наиболее точного из методов анализа с использованием эталонов.

Выражение (IX-18) можно переписать в виде

$$\sigma_{\text{ан}} \geq 2,77\sigma_{\text{сл}} = 1,96\sqrt{2}\sigma_{\text{сл}}.$$

Таким образом, критерий (IX-18) соответствует допустимому расхождению с доверительной вероятностью  $P=0,95$  при анализе по двум параллельным.

Для систематической погрешности, обусловленной эталонами, ввиду невозможности ее эффективного уменьшения следует применять более строгий критерий

$$\sigma_{\text{сист}} \leq 0,056\sigma_{\text{ан}}. \quad (\text{IX-19})$$

Поясним приведенные критерии на примере.

**Пример IX-5.** Пусть для приготовления эталона, содержащего 1 % оксида, взвешивается смесь из 0,99 г основы и 0,01 г оксида. Оценим, насколько погрешность взвешивания значима при использовании такого эталона. Если коэффициент вариации применяемого спектрального метода анализа  $v=5\%$ , то согласно выражению (IX-18)

$$\sigma_{\text{взв}} \leq 0,36 \cdot 5 \cdot 1/100 = 0,018 \%$$

Обычная погрешность аналитических весов равна 0,2 мг. При навеске 10 мг эта погрешность составит 0,02 %, т. е. будет превышать допустимое значение 0,018 %.

Эталон с той же концентрацией можно изготовить, взвешивая смесь из 99 г основы и 1 г оксида. В этом случае погрешность взвешивания составит лишь  $2 \cdot 10^{-4} \%$ , что допустимо не только для случайной погрешности взвешивания, но и для систематической погрешности весов. Согласно выражению (IX-19)

$$\sigma_{\text{сист}} \leq 0,056 \cdot 5 \cdot 1/100 = 1,8 \cdot 10^{-3} \%$$

тогда как на самом деле эта систематическая погрешность на порядок меньше.

Расчеты при разбавлении порошковых эталонных смесей. Спектральный анализ многих продуктов, в том числе и минерального сырья, выполняется с применением порошковых эталонов. Изготовить их возможно двумя способами.

Наиболее распространен способ последовательного разбавления эталона с максимальным содержанием анализируемых элементов. Преимуществом этого способа является малая погрешность при взвешивании, так как при последовательном разбавлении применяются достаточно большие навески. Поэтому основные систематические погрешности связаны с изготовлением лишь первого — «головного» — эталона.

Второй способ состоит в смешивании расчетных количеств соединений анализируемых элементов и основы для каждого из эталонов. Такой способ очень удобен для приготовления эталонных растворов. При изготовлении же таким способом порошковых эталонных смесей возрастают погрешности взвешивания (особенно для малых навесок). Кроме того, эти погрешности не являются постоянными для разных эталонов.

Термином *основа* называется чистое от анализируемых примесей вещество (или однородная смесь веществ), близкое по молекулярному и валовому составу к исследуемым пробам. В работе [31, с. 90], приведены четыре основных типа порошковых эталонов для анализа геологических образцов:

«1) эталоны, представляющие собой типичные образцы анализируемых материалов (руды, минералы, металлотрические пробы, горные породы и др.);

2) эталоны, полученные в результате разведения головных образцов (минеральных проб) пустой породой, взятой с участка, где производятся поисковые работы;

3) искусственные смеси, полученные введением окислов или минералов в пустую породу;

4) искусственные смеси, полученные введением окислов или минералов в синтетические основы».

При определении малых содержаний элементов эталоны могут иметь в основе загрязнение, учет которого возможен методом добавок (см. § IV-1). Легко показать [36], что при последовательном разбавлении эталонных смесей основой, содержащей загрязнение с концентрацией  $C_x$ , вносится систематическая погрешность тем большая, чем больше  $C_x$  по сравнению с концентрацией элемента в эталоне и чем меньше степень такого разбавления.

Если порошковый эталон изготавливается из чистой основы и соединения элемента, то расчет необходимой навески  $p_x$  этого соединения для получения концентрации  $C$  (в процентах по массе) при общем количестве  $P$  (в граммах) эталона проводится по формуле [10]

$$p_x = CP[M_x/(zA_x)],$$

где  $A_x$  и  $M_x$  — атомная масса вводимого элемента и молекулярная масса соединения;  $z$  — число атомов элемента в соединении.

Пример IX-6. Для получения 10 г эталона, содержащего 3 % алюминия в виде  $Al_2O_3$ , необходимо взвесить

$$p_{Al_2O_3} = 0,03 \cdot 10 \frac{2 \cdot 26,98 + 3 \cdot 16}{2 \cdot 26,98} = 0,5667 \text{ г оксида алюминия}$$

и соответственно  $10 - 0,5667 = 9,4333$  г основы.

При изготовлении эталонных смесей из минералов или пород, содержащих элемент в количестве  $C_m$ , для получения  $P$  граммов эталона с концентрацией  $C$  элемента расчет проводят по формуле

$$p_x = CP/C_m.$$

На  $p_x$  граммов минерала берут  $P - p_x$  граммов основы.

Пример IX-7. Если минерал содержит 20 % элемента, а требуется изготовить 10 г эталона, содержащего 1 % элемента, то необходимая навеска минерала равна

$$p_x = 10 \cdot 1/20 = 0,5 \text{ г}$$

и для получения эталона нужно смешать 0,5 г минерала с  $10 - 0,5 = 9,5$  г основы.

Разбавление эталонов в данном отношении. При последовательном разбавлении эталонов расчет весовых частей эталона  $P_{эт}$  и основы  $P_{осн}$  удобно проводить по формулам

$$P_{эт} = P/n; \quad P_{осн} = P(n - 1)/n, \quad (IX-20)$$

где  $n$  — степень разбавления (разведения) — число, равное отношению, в котором надо разбавить данный эталон ( $n > 1$ );  $P$  — общая масса эталона.

Пример IX-8. Требуется приготовить 5 г эталона, содержащего 0,3 % элемента, из исходного эталона с содержанием 1 %; необходимая степень разбавления  $n=10/3$ . Согласно формулам (IX-20) количества эталона и основы будут

$$P_{\text{эт}} = \frac{5}{10/3} = 1,5 \text{ г}; \quad P_{\text{осн}} = \frac{5(10/3 - 1)}{10/3} = 3,5 \text{ г}.$$

Аналогично приведенному расчету легко показать, что для получения 5 г эталона, содержащего 0,1 % элемента, разбавлением эталона с содержанием 0,3 % нужно смешать 1,6667 г эталона и 3,3333 г основы. Поскольку взвешивание подобных навесок неудобно, обычно используют весовые количества, близкие к целым граммам. Так, в приведенном примере 1,5 г эталона можно смешать с 3 г основы и получить эталон с концентрацией 0,1 % массой 4,5 г.

Пересчет одних единиц концентраций в другие. Спектральный анализ может проводиться по аналитическим графикам, отградуированным в различных единицах концентраций. Наиболее часто применяются концентрации, выраженные в процентах по массе, т. е. содержания, равные числу граммов элемента, приходящемуся на 100 г вещества. В других случаях более удобно выражать состав в молекулярных или атомных процентах. Наконец, в исследованиях, связанных с физикой твердого тела, концентрацию часто выражают в единицах количества атомов, приходящихся на 1 см<sup>3</sup> вещества. Как было показано в гл. II, при количественном анализе бинарных и многокомпонентных смесей также применяется способ выражения концентраций в безразмерных единицах относительных концентраций.

При анализе многокомпонентных смесей, содержащих  $k$  определяемых элементов, расчет концентрации  $j$ -го элемента в атомных процентах проводится по формуле

$$y_j = 100x_j / \left( A_j \sum_{i=1}^k \frac{x_i}{A_i} \right), \quad (\text{IX-21})$$

где  $x_j$  — содержание элемента в процентах по массе;  $y_j$  — содержание элемента в атомных процентах;  $A_j$  — атомная масса элемента.

В знаменателе выражения (IX-21) находится сумма грамм-атомов всех  $k$  элементов, приходящихся на 100 г вещества, включая  $j$ -й.

Обратный переход от атомных процентов к процентам по массе осуществляется по формуле

$$x_j = \left( y_j A_j \sum_{i=1}^{k-1} \frac{x_i}{A_i} \right) / (100 - y_j). \quad (\text{IX-22})$$

В числителе выражения (IX-22) находится сумма грамм-атомов всех анализируемых элементов смеси, кроме  $j$ -го.

Формулы (IX-21) и (IX-22) упрощаются для бинарной системы:

$$y_1 = 100x_1/[x_1 + (100 - x_1)A_1/A_2]; \quad (IX-23)$$

$$y_2 = 100 - y_1,$$

где индексы 1 и 2 относятся к компонентам бинарной системы.

Обратный перевод в проценты по массе производится по формулам

$$x_1 = 100A_1y_1/[100A_1 - (A_2 - A_1)y_1]; \quad (IX-24)$$

$$x_2 = 100 - x_1.$$

Из формул (IX-21)—(IX-24) следует, что связь между атомными процентами и процентами по массе не является линейной, поэтому масштаб аналитического графика при переходе от одних единиц концентраций к другим меняется.

Пересчет концентраций из процентов по массе в молекулярные проценты и обратно может быть произведен по формулам, аналогичным формулам (IX-21)—(IX-24), с той лишь разницей, что при расчете атомные массы следует заменить на молекулярные массы, соответствующие соединениям, в форме которых находятся анализируемые элементы. В табл. IX-6 приведен численный пример расчета атомных процентов в сложном порошке на никелевой основе [37].

Таблица IX-6

Определение концентраций элементов в порошке никелевого сплава, ат. % [37]

Исходные данные	Ni	Al	Ti	Cr	Mo	W	V	Сумма
$x_j$	72,28	6,12	4,87	5,18	3,12	8,34	0,23	100
$A_j^*$	58,71	26,98	47,90	51,996	95,94	183,85	50,94	—
$x_j/A_j$	1,231	0,227	0,102	0,0996	0,032	0,045	0,0045	1,7411
$y_j$	70,70	13,04	5,86	5,72	1,84	2,58	0,26	100

\* В таблице использованы значения атомных масс по состоянию на 1971 г., поэтому числа третьей и четвертой строк несколько отличаются от приведенных в работе [37].

Пересчет концентраций из процентов по массе на число атомов в  $1 \text{ см}^3$  производится по формуле

$$N = N_A C d / (100A),$$

где  $N$  — число атомов в  $1 \text{ см}^3$ ;  $C$  — концентрация элемента в процентах по массе;  $N_A$  — число Авогадро ( $6,023 \cdot 10^{23}$ );  $A$  — атомная масса элемента;  $d$  — плотность вещества анализируемого образца,  $\text{г/см}^3$ .

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Преобразование почернений  $P_w$  Зейделя,  $10^{-8}$  [44]

$$P_w = \lg(10^S - 1)$$

(значения  $P_w$  для  $S$  от 1,1 до 1,99 вычислены автором)

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,00	2000									
1,90	1895	1905	1915	1925	1935	1945	1955	1965	1975	1986
1,80	1793	1803	1814	1824	1834	1844	1855	1865	1874	1884
1,70	1691	1701	1711	1721	1731	1742	1752	1762	1773	1783
1,60	1589	1599	1609	1620	1630	1640	1650	1660	1669	1680
1,50	1486	1497	1508	1520	1529	1538	1547	1556	1566	1578
1,40	1382	1393	1403	1414	1426	1435	1444	1454	1466	1476
1,30	1278	1288	1299	1309	1320	1330	1341	1352	1362	1372
1,20	1172	1183	1193	1205	1217	1228	1237	1246	1256	1266
1,10	1064	1075	1089	1097	1110	1118	1126	1139	1150	1162
1,00	954	964	977	988	1000	1009	1021	1031	1043	1053
0,99	943	944	945	946	948	949	950	951	952	953
0,98	932	933	934	935	936	938	939	940	941	942
0,97	921	922	923	924	925	926	927	928	930	931
0,96	910	911	912	913	914	915	916	917	919	920
0,95	898	899	901	902	903	904	905	906	907	909
0,94	887	888	889	890	892	893	894	895	896	897
0,93	876	877	878	879	880	881	883	884	885	886
0,92	864	866	867	868	869	870	871	872	873	875
0,91	853	854	855	856	858	859	860	861	862	863
0,90	842	843	844	845	846	847	848	850	851	852
0,89	830	831	832	834	835	836	837	838	839	840
0,88	819	820	821	822	823	824	825	827	828	829
0,87	807	808	809	811	812	813	814	815	816	818
0,86	796	797	798	799	800	801	802	804	805	806
0,85	784	785	786	787	789	790	791	792	793	794
0,84	772	773	775	776	777	778	779	780	782	783
0,83	760	762	763	764	765	766	768	769	770	771
0,82	749	750	751	752	753	755	756	757	758	759
0,81	737	738	739	741	742	743	744	745	746	748
0,80	725	726	727	729	730	731	732	733	735	736
0,79	713	714	716	717	718	719	720	721	723	724
0,78	701	702	704	705	706	707	708	710	711	712
0,77	689	690	692	693	694	695	696	698	699	700
0,76	677	678	680	681	682	683	684	686	687	688
0,75	665	666	667	669	670	671	672	674	675	676
0,74	653	654	655	656	658	659	660	661	663	664
0,73	641	642	643	644	645	647	648	649	650	652
0,72	628	629	631	632	633	634	636	637	638	639
0,71	616	617	618	620	621	622	623	625	626	627

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,70	603	605	606	607	608	610	611	612	613	615
0,69	591	592	593	595	596	597	598	600	601	602
0,68	578	580	581	582	583	585	586	587	588	590
0,67	566	567	568	569	571	572	573	574	576	577
0,66	553	554	555	557	558	559	561	562	563	564
0,65	540	541	543	544	545	546	548	549	550	552
0,64	527	528	530	531	532	534	535	536	537	539
0,63	514	515	517	518	519	521	522	523	524	526
0,62	501	502	504	505	506	508	509	510	511	513
0,61	488	489	490	492	493	494	496	497	498	500
0,60	474	476	477	478	480	481	482	484	485	486
0,59	461	462	464	465	466	468	469	470	472	473
0,58	447	449	450	452	453	454	456	457	458	460
0,57	434	435	437	438	439	441	442	443	445	446
0,56	420	421	423	424	426	427	428	430	431	432
0,55	406	408	409	410	412	413	415	416	417	419
0,54	392	394	395	396	398	399	401	402	403	405
0,53	378	380	381	382	384	385	387	388	389	391
0,52	364	365	367	368	370	371	372	374	375	377
0,51	349	351	352	354	355	357	358	360	361	362
0,50	335	336	338	339	341	342	344	345	347	348
0,49	320	322	323	325	326	328	329	331	332	333
0,48	305	307	308	310	311	313	314	316	317	319
0,47	290	292	293	295	296	298	299	301	302	304
0,46	275	277	278	280	281	283	284	286	287	289
0,45	260	261	263	264	266	267	269	270	272	274
0,44	244	246	247	249	250	252	253	255	257	258
0,43	228	230	231	233	235	236	238	239	241	243
0,42	212	214	215	217	219	220	222	224	225	227
0,41	196	198	199	201	203	204	206	207	209	211
0,40	180	181	183	184	186	188	189	191	193	194
0,39	163	164	166	168	170	171	173	175	176	178
0,38	146	147	149	151	153	154	156	158	159	161
0,37	128	130	132	134	135	137	139	141	142	144
0,36	111	113	114	116	118	120	121	123	125	127
0,35	093	095	097	098	100	102	104	106	107	109
0,34	075	077	078	080	082	084	086	088	089	091
0,33	056	058	060	062	064	065	067	069	071	073
0,32	037	039	041	043	045	047	049	050	052	054
0,31	018	020	022	024	026	027	029	031	033	035
0,30	-002	000	002	004	006	008	010	012	014	016
0,29	-022	-020	-018	-016	-014	-012	-010	-008	-006	-004
0,28	-043	-041	-039	-037	-035	-033	-031	-029	-026	-024
0,27	-064	-062	-060	-058	-056	-054	-052	-049	-047	-045
0,26	-086	-084	-082	-080	-078	-075	-073	-071	-069	-066

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,25	-109	-107	-104	-102	-100	-098	-095	-093	-091	-089
0,24	-132	-130	-127	-125	-123	-120	-118	-116	-113	-111
0,23	-156	-154	-151	-149	-146	-144	-142	-139	-137	-134
0,22	-181	-178	-176	-173	-171	-168	-166	-163	-161	-158
0,21	-206	-204	-201	-199	-196	-193	-191	-188	-186	-183
0,20	-233	-230	-228	-225	-222	-220	-217	-214	-212	-209
0,19	-261	-258	-255	-252	-249	-247	-244	-241	-238	-236
0,18	-289	-286	-284	-281	-278	-275	-272	-269	-266	-263
0,17	-320	-316	-313	-310	-307	-304	-301	-298	-295	-292
0,16	-351	-348	-345	-342	-338	-335	-332	-329	-326	-323
0,15	-384	-381	-378	-374	-371	-368	-364	-361	-358	-354
0,14	-420	-416	-413	-409	-405	-402	-398	-395	-391	-388
0,13	-457	-453	-450	-446	-442	-438	-434	-431	-427	-423
0,12	-497	-493	-489	-485	-481	-477	-473	-469	-465	-461
0,11	-540	-536	-531	-527	-523	-518	-514	-510	-506	-501
0,10	-587	-582	-577	-572	-568	-563	-558	-554	-549	-545
0,09	-638	-632	-627	-622	-617	-612	-607	-602	-597	-592
0,08	-694	-688	-682	-677	-671	-665	-660	-654	-649	-643
0,07	-757	-751	-744	-737	-731	-725	-718	-712	-706	-700
0,06	-829	-822	-814	-807	-799	-792	-785	-778	-771	-764
0,05	-914	-904	-896	-887	-878	-870	-861	-853	-845	-837
0,04	-1016	-1004	-993	-983	-972	-962	-952	-942	-932	-923
0,03	-1146	-1131	-1117	-1103	-1089	-1076	-1063	-1051	-1039	-1027
0,02	-1327	-1305	-1284	-1264	-1245	-1227	-1210	-1193	-1177	-1161
0,01	-1633	-1591	-1553	-1517	-1485	-1454	-1426	-1399	-1373	-1350
0,00	-∞	-2637	-2336	-2159	-2033	-1936	-1857	-1789	-1731	-1679

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Значения функции Лапласа  $\theta(u)$

$$\theta(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u \exp(-u^2/2) du,$$

численно равные площади под нормированной кривой Гаусса, ограниченной абсциссами 0 и  $u = (x - \xi)/\sigma$

u	$\theta(u)$	u	$\theta(u)$	u	$\theta(u)$	u	$\theta(u)$
0,00	0,0000	0,10	0,0398	0,20	0,0793	0,30	0,1179
0,01	0040	0,11	0438	0,21	0832	0,31	1217
0,02	0080	0,12	0478	0,22	0871	0,32	1255
0,03	0120	0,13	0517	0,23	0910	0,33	1293
0,04	0160	0,14	0557	0,24	0948	0,34	1331
0,05	0199	0,15	0596	0,25	0987	0,35	1368
0,06	0239	0,16	0636	0,26	1026	0,36	1406
0,07	0279	0,17	0675	0,27	1064	0,37	1443
0,08	0319	0,18	0714	0,28	1103	0,38	1480
0,09	0359	0,19	0753	0,29	1141	0,39	1517

$u$	$\theta(u)$	$u$	$\theta(u)$	$u$	$\theta(u)$	$u$	$\theta(u)$
0,40	0,1554	0,94	0,3264	1,48	0,4306	2,04	0,4793
0,41	1591	0,95	3289	1,49	4319	2,06	4803
0,42	1628	0,96	3315	1,50	4332	2,08	4812
0,43	1664	0,97	3340	1,51	4345	2,10	4821
0,44	1700	0,98	3365	1,52	4357	2,12	4830
0,45	1736	0,99	3389	1,53	4370	2,14	4838
0,46	1772	1,00	3413	1,54	4382	2,16	4846
0,47	1808	1,01	3438	1,55	4394	2,18	4854
0,48	1844	1,02	3461	1,56	4406	2,20	4861
0,49	1879	1,03	3485	1,57	4418	2,22	4868
0,50	1915	1,04	3508	1,58	4429	2,24	4875
0,51	1950	1,05	3531	1,59	4441	2,26	4881
0,52	1985	1,06	3554	1,60	4452	2,28	4887
0,53	2019	1,07	3577	1,61	4463	2,30	4893
0,54	2054	1,08	3599	1,62	4474	2,32	4898
0,55	2088	1,09	3621	1,63	4484	2,34	4904
0,56	2123	1,10	3643	1,64	4495	2,36	4909
0,57	2157	1,11	3665	1,65	4505	2,38	4913
0,58	2190	1,12	3686	1,66	4515	2,40	4918
0,59	2224	1,13	3708	1,67	4525	2,42	4922
0,60	2257	1,14	3729	1,68	4535	2,44	4927
0,61	2291	1,15	3749	1,69	4545	2,46	4931
0,62	2324	1,16	3770	1,70	4554	2,48	4934
0,63	2357	1,17	3790	1,71	4564	2,50	4938
0,64	2389	1,18	3810	1,72	4573	2,52	4941
0,65	2422	1,19	3830	1,73	4582	2,54	4945
0,66	2454	1,20	3849	1,74	4591	2,56	4948
0,67	2486	1,21	3869	1,75	4599	2,58	4951
0,68	2517	1,22	3883	1,76	4608	2,60	4953
0,69	2549	1,23	3907	1,77	4616	2,62	4956
0,70	2580	1,24	3925	1,78	4625	2,64	4959
0,71	2611	1,25	3944	1,79	4633	2,66	4961
0,72	2642	1,26	3962	1,80	4641	2,68	4963
0,73	2673	1,27	3980	1,81	4649	2,70	4965
0,74	2703	1,28	3997	1,82	4656	2,72	4967
0,75	2734	1,29	4015	1,83	4664	2,74	4969
0,76	2764	1,30	4032	1,84	4671	2,76	4971
0,77	2794	1,31	4049	1,85	4678	2,78	4973
0,78	2823	1,32	4066	1,86	4686	2,80	4974
0,79	2852	1,33	4082	1,87	4693	2,82	4976
0,80	2881	1,34	4099	1,88	4699	2,84	4977
0,81	2910	1,35	4115	1,89	4706	2,86	4979
0,82	2939	1,36	4131	1,90	4713	2,88	4980
0,83	2967	1,37	4147	1,91	4719	2,90	4981
0,84	2995	1,38	4162	1,92	4726	2,92	4982
0,85	3023	1,39	4177	1,93	4732	2,94	4984
0,86	3051	1,40	4192	1,94	4738	2,96	49846
0,87	3078	1,41	4207	1,95	4744	2,98	49856
0,88	3106	1,42	4222	1,96	4750	3,00	49865
0,89	3133	1,43	4236	1,97	4756	3,20	49931
0,90	3159	1,44	4251	1,98	4761	3,40	49966
0,91	3186	1,45	4265	1,99	4767		
0,92	3212	1,46	4279	2,00	4772		
0,93	3238	1,47	4292	2,02	4783		

Значения  $t$ -критерия Стьюдента для вероятностей  $P$  (двусторонняя гипотеза) и  $P'$  (односторонняя гипотеза)

$t$	$P$					
	0,50	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	1,00	2,41	6,31	12,7	31,82	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	0,765	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	0,718	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	0,706	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	0,700	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	0,697	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	0,695	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	0,694	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	0,692	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	0,691	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	0,690	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	0,689	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	0,688	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	0,688	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	0,687	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
21	0,686	1,18	1,72	2,08	2,52	2,83
22	0,686	1,18	1,72	2,07	2,51	2,82
23	0,685	1,18	1,71	2,07	2,50	2,81
24	0,685	1,18	1,71	2,06	2,49	2,80
25	0,684	1,18	1,71	2,06	2,49	2,79
26	0,684	1,18	1,71	2,06	2,48	2,78
27	0,684	1,18	1,71	2,05	2,47	2,77
28	0,683	1,17	1,70	2,05	2,47	2,76
29	0,683	1,17	1,70	2,05	2,46	2,76
30	0,683	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	0,681	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	0,679	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	0,677	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
$\infty$	0,674	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58
	$P' = 0,75$	0,875	0,95	0,975	0,99	0,995

Значения критерия Фишера  $F$  в зависимости от числа

$f_2$	$f_1$					
	1	2	3	4	5	6

Для уровня значи

	161	200	216	225	230	234
1						
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95
6						
7	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28
8	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87
9	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58
10	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37
11	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22
12						
13	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09
14	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00
15	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92
16	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85
17	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79
18						
19	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74
20	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70
21	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66
22	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63
23	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60
24						
25	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57
26	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55
27	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53
28	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51
29	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49
30						
40	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47
60	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46
120	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44
$\infty$	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43
	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42
	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34
	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25
	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17
	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09

степеней свободы числителя ( $f_1$ ) и знаменателя ( $f_2$ )

$f_2$	$f_1$							
	8	10	12	16	20	24	50	$\infty$

мости  $\alpha=0,05$

	239	242	244	246	248	249	252	254
1								
2	19,37	19,39	19,41	19,43	19,44	19,45	19,47	19,50
3	8,84	8,78	8,74	8,69	8,66	8,64	8,58	8,53
4	6,04	5,96	5,91	5,84	5,80	5,77	5,70	5,63
5	4,82	4,74	4,68	4,60	4,56	4,53	4,44	4,36
6								
7	4,15	4,06	4,00	3,92	3,87	3,84	3,75	3,67
8	3,73	3,63	3,57	3,49	3,44	3,41	3,32	3,23
9	3,44	3,34	3,28	3,20	3,15	3,12	3,03	2,93
10	3,23	3,14	3,07	2,98	2,93	2,90	2,80	2,71
11	3,07	2,98	2,91	2,82	2,77	2,74	2,64	2,54
12								
13	2,95	2,86	2,79	2,70	2,65	2,61	2,50	2,40
14	2,85	2,76	2,69	2,60	2,54	2,50	2,40	2,30
15	2,77	2,67	2,60	2,51	2,46	2,42	2,32	2,21
16	2,70	2,60	2,53	2,44	2,39	2,35	2,24	2,13
17	2,64	2,55	2,48	2,39	2,33	2,29	2,18	2,07
18								
19	2,59	2,49	2,42	2,33	2,28	2,24	2,13	2,01
20	2,55	2,45	2,38	2,29	2,23	2,19	2,08	1,96
21	2,51	2,41	2,34	2,25	2,19	2,15	2,04	1,92
22	2,48	2,38	2,31	2,21	2,15	2,11	2,00	1,88
23	2,45	2,35	2,28	2,18	2,12	2,08	1,96	1,84
24								
25	2,42	2,32	2,25	2,15	2,09	2,05	1,93	1,81
26	2,40	2,30	2,23	2,13	2,07	2,03	1,91	1,78
27	2,38	2,28	2,20	2,10	2,05	2,00	1,88	1,76
28	2,36	2,26	2,18	2,09	2,02	1,98	1,86	1,73
29	2,34	2,24	2,16	2,06	2,00	1,96	1,84	1,71
30								
40	2,32	2,22	2,15	2,05	1,99	1,95	1,82	1,69
60	2,30	2,20	2,13	2,03	1,97	1,93	1,80	1,67
120	2,29	2,19	2,12	2,02	1,96	1,91	1,78	1,65
$\infty$	2,28	2,18	2,10	2,00	1,94	1,90	1,77	1,64
	2,27	2,16	2,09	1,99	1,93	1,89	1,76	1,62
	2,18	2,08	2,00	1,90	1,84	1,79	1,66	1,51
	2,10	1,99	1,92	1,81	1,75	1,70	1,60	1,39
	2,02	1,90	1,83	1,72	1,65	1,61	1,45	1,25
	1,94	1,83	1,75	1,63	1,57	1,52	1,35	1,00

$f_2$	$f_1$					
	1	2	3	4	5	6
	Для уровня значи					
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39
11	9,65	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82
13	9,07	6,70	5,74	5,20	4,86	4,62
14	8,86	6,51	5,56	5,03	4,69	4,46
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10
18	8,28	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81
22	7,94	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,86	3,63
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12
120	6,85	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96
$\infty$	6,64	4,60	3,78	3,32	3,02	2,80

$f_1$							
8	10	12	16	20	24	50	$\infty$
мосты $\alpha=0,01$							
5981	6056	6106	6169	6208	6234	6302	6366
99,36	99,40	99,42	99,44	99,45	99,46	99,48	99,50
27,49	27,23	27,05	26,83	26,69	26,60	26,35	26,12
14,80	14,54	14,37	14,15	14,02	13,93	13,69	13,46
10,29	10,05	9,89	9,68	9,55	9,47	9,24	9,02
8,10	7,87	7,72	7,52	7,39	7,31	7,09	6,88
6,84	6,62	6,47	6,27	6,15	6,07	5,85	5,65
6,03	5,82	5,67	5,48	5,36	5,28	5,06	4,86
5,47	5,26	5,11	4,92	4,80	4,73	4,51	4,31
5,06	4,85	4,71	4,52	4,41	4,33	4,12	3,91
4,74	4,54	4,40	4,21	4,10	4,02	3,80	3,60
4,50	4,30	4,16	3,98	3,86	3,78	3,56	3,36
4,30	4,10	3,96	3,78	3,67	3,59	3,37	3,16
4,14	3,94	3,80	3,62	3,51	3,43	3,21	3,00
4,00	3,80	3,67	3,48	3,36	3,29	3,07	2,87
3,89	3,69	3,55	3,37	3,25	3,18	2,96	2,75
3,79	3,59	3,45	3,27	3,16	3,08	2,86	2,65
3,71	3,51	3,37	3,19	3,07	3,00	2,78	2,57
3,63	3,43	3,30	3,12	3,00	2,92	2,70	2,49
3,56	3,37	3,23	3,05	2,94	2,86	2,63	2,42
3,51	3,31	3,17	2,99	2,88	2,80	2,58	2,36
3,45	3,26	3,12	2,94	2,83	2,75	2,53	2,31
3,41	3,21	3,07	2,89	2,78	2,70	2,48	2,26
3,36	3,17	3,03	2,85	2,74	2,66	2,44	2,21
3,32	3,13	2,99	2,81	2,70	2,62	2,40	2,17
3,29	3,09	2,96	2,77	2,66	2,58	2,36	2,13
3,26	3,06	2,93	2,74	2,63	2,55	2,33	2,10
3,23	3,03	2,90	2,71	2,60	2,52	2,30	2,06
3,20	3,00	2,87	2,68	2,57	2,49	2,27	2,03
3,17	2,98	2,84	2,66	2,55	2,47	2,24	2,01
2,99	2,80	2,66	2,49	2,37	2,29	2,05	1,80
2,82	2,63	2,50	2,32	2,20	2,12	1,87	1,60
2,66	2,47	2,34	2,15	2,03	1,95	1,68	1,38
2,51	2,32	2,18	1,99	1,87	1,79	1,52	1,00

Распределение  $\chi^2$  (значения  $\chi_p^2$ , соответствующие ве

f	$\alpha = 1 - P$				
	0,99	0,98	0,975	0,95	0,90
1	0,000157	0,000628	0,000982	0,00393	0,0158
2	0,0201	0,0404	0,0506	0,103	0,211
3	0,115	0,185	0,216	0,352	0,584
4	0,297	0,429	0,484	0,711	1,064
5	0,554	0,752	0,831	1,145	1,610
6	0,872	1,134	1,237	1,635	2,204
7	1,239	1,564	1,690	2,167	2,833
8	1,646	2,032	2,180	2,733	3,490
9	2,088	2,532	2,700	3,325	4,168
10	2,558	3,059	3,247	3,940	4,865
11	3,053	3,609	3,816	4,575	5,578
12	3,571	4,178	4,404	5,226	6,304
13	4,107	4,765	5,009	5,892	7,042
14	4,660	5,368	5,629	6,571	7,790
15	5,229	5,985	6,262	7,261	8,547
16	5,812	6,614	6,908	7,962	9,312
17	6,408	7,255	7,564	8,672	10,085
18	7,015	7,906	8,231	9,390	10,865
19	7,633	8,567	8,907	10,117	11,651
20	8,260	9,237	9,591	10,851	12,443
21	8,897	9,915	10,283	11,591	13,240
22	9,542	10,600	10,982	12,338	14,041
23	10,196	11,293	11,688	13,091	14,848
24	10,856	11,992	12,401	13,848	15,659
25	11,524	12,697	13,120	14,611	16,473
26	12,198	13,409	13,844	15,379	17,292
27	12,879	14,125	14,573	16,151	18,114
28	13,565	14,847	15,308	16,928	18,939
29	14,256	15,574	16,047	17,708	19,768
30	14,953	16,306	16,791	18,493	20,599

роятностям P того, что  $\chi^2 \geq \chi_p^2$ , при числе степеней свободы f)

f	$\alpha = 1 - P$					
	0,50	0,10	0,05	0,025	0,02	0,01
1	0,455	2,706	3,841	5,024	5,412	6,635
2	1,386	4,605	5,991	7,378	7,824	9,210
3	2,366	6,251	7,815	9,348	9,937	11,345
4	3,357	7,779	9,488	11,143	11,668	13,277
5	4,351	9,236	11,070	12,832	13,388	15,086
6	5,348	10,645	12,592	14,449	15,033	16,812
7	6,346	12,017	14,067	16,013	16,622	18,475
8	7,344	13,362	15,507	17,535	18,168	20,090
9	8,343	14,684	16,919	19,023	19,679	21,666
10	9,342	15,987	18,307	20,483	21,161	23,209
11	10,341	17,275	19,675	21,920	22,618	24,725
12	11,340	18,549	21,026	23,336	24,054	26,217
13	12,340	19,812	22,362	24,736	25,472	27,688
14	13,339	21,064	23,685	26,119	26,873	29,141
15	14,339	22,307	24,996	27,488	28,259	30,578
16	15,338	23,542	26,296	28,845	29,633	32,000
17	16,338	24,769	27,587	30,191	30,995	33,409
18	17,338	25,989	28,869	31,526	32,346	34,805
19	18,338	27,204	30,144	32,852	33,687	36,191
20	19,337	28,412	31,410	34,170	35,020	37,566
21	20,337	29,615	32,671	35,479	36,343	38,932
22	21,337	30,813	33,924	36,781	37,659	40,289
23	22,337	32,007	35,172	38,076	38,968	41,638
24	23,337	33,196	36,415	39,364	40,270	42,980
25	24,337	34,382	37,652	40,646	41,566	44,314
26	25,336	35,563	38,885	41,923	42,856	45,642
27	26,336	36,741	40,113	43,194	44,140	46,963
28	27,336	37,916	41,337	44,461	45,419	48,278
29	28,336	39,087	42,557	45,722	46,693	49,588
30	29,336	40,256	43,773	46,979	47,962	50,892

Значения выборочного коэффициента корреляции  $r_{1-\alpha/2}$   
для числа степеней свободы  $f$

$f$	$\alpha$				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,988	0,997	0,999	1,000	1,000
2	0,900	0,950	0,980	0,990	0,999
3	0,805	0,878	0,934	0,959	0,992
4	0,729	0,811	0,882	0,917	0,974
5	0,669	0,754	0,833	0,875	0,951
6	0,621	0,707	0,789	0,834	0,925
7	0,582	0,666	0,750	0,798	0,898
8	0,549	0,632	0,716	0,765	0,872
9	0,521	0,602	0,685	0,735	0,847
10	0,497	0,576	0,658	0,708	0,823
11	0,476	0,553	0,634	0,684	0,801
12	0,457	0,532	0,612	0,661	0,780
13	0,441	0,514	0,592	0,641	0,760
14	0,426	0,497	0,574	0,623	0,742
15	0,412	0,482	0,558	0,606	0,725
16	0,400	0,468	0,543	0,590	0,708
17	0,389	0,456	0,529	0,575	0,693
18	0,378	0,444	0,516	0,561	0,679
19	0,369	0,433	0,503	0,549	0,665
20	0,360	0,423	0,492	0,537	0,652
25	0,323	0,381	0,445	0,487	0,597
30	0,296	0,349	0,409	0,449	0,554
35	0,275	0,325	0,381	0,418	0,519
40	0,257	0,304	0,358	0,393	0,490
45	0,243	0,288	0,338	0,372	0,465
50	0,231	0,273	0,322	0,354	0,443
60	0,211	0,250	0,295	0,325	0,408
70	0,195	0,232	0,274	0,302	0,380
80	0,183	0,217	0,256	0,283	0,357
90	0,173	0,205	0,242	0,267	0,337
100	0,164	0,195	0,230	0,254	0,321

Значения критерия  $Q_p$   
для различных значений доверительной вероятности  $P$

$n$	$P$		
	$P = 0,90$	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,78
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Значения распределения максимального относительного отклонения  $\tau_{1-\alpha}$

Объем выборки $n$	Уровень значимости				Объем выборки $n$	Уровень значимости			
	0,10	0,05	0,025	0,01		0,10	0,05	0,025	0,01
3	1,41	1,41	1,41	1,41	15	2,33	2,49	2,64	2,80
4	1,65	1,69	1,71	1,72	16	2,35	2,52	2,67	2,84
5	1,79	1,87	1,92	1,96	17	2,38	2,55	2,70	2,87
6	1,89	2,00	2,07	2,13	18	2,40	2,58	2,73	2,90
7	1,97	2,09	2,18	2,27	19	2,43	2,60	2,75	2,93
8	2,04	2,17	2,27	2,37	20	2,45	2,62	2,78	2,96
9	2,10	2,24	2,35	2,46	21	2,47	2,64	2,80	2,98
10	2,15	2,29	2,41	2,54	22	2,49	2,66	2,82	3,01
11	2,19	2,34	2,47	2,61	23	2,50	2,68	2,84	3,03
12	2,23	2,39	2,52	2,66	24	2,52	2,70	2,86	3,05
13	2,26	2,43	2,56	2,71	25	2,54	2,72	2,88	3,07
14	2,30	2,46	2,60	2,76					

Значения распределения Кокрена  $G_{1-\alpha} \cdot 10^{-4}$

Число исследуемых дисперсий $k$	$f$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144

Для уровня значимости  $\alpha=0,05$

2	9985	9750	9392	9057	8772	8534	8332	8159	8010	7880	7341	6602	5813
3	9669	8709	7977	7457	7071	6771	6530	6333	6167	6025	5466	4748	4031
4	9065	7679	6841	6287	5895	5598	5365	5175	5017	4884	4366	3720	3093
5	8412	6838	5981	5441	5065	4783	4564	4387	4241	4118	3645	3066	2513
6	7808	6161	5321	4803	4447	4184	3980	3817	3682	3568	3135	2612	2119
7	7271	5612	4800	4307	3974	3726	3535	3384	3259	3154	2756	2278	1833
8	6798	5157	4377	3910	3595	3362	3185	3043	2926	2829	2462	2022	1616
9	6385	4775	4027	3584	3286	3067	2901	2768	2659	2568	2226	1820	1446
10	6020	4450	3733	3311	3029	2823	2666	2541	2439	2353	2032	1655	1308
12	5410	3924	3264	2880	2624	2439	2299	2187	2098	2020	1737	1403	1100
15	4709	3346	2758	2419	2195	2034	1911	1815	1736	1671	1429	1144	889
20	3894	2705	2205	1921	1735	1602	1501	1422	1357	1303	1108	879	675
24	3434	2354	1907	1656	1493	1374	1286	1216	1160	1113	942	743	567
30	2929	1980	1593	1377	1237	1137	1061	1002	958	921	771	604	457
40	2370	1576	1259	1082	968	887	827	780	745	713	595	462	347
60	1737	1131	895	765	682	623	583	552	520	497	411	316	234
120	998	632	495	419	371	337	312	292	279	266	218	165	120

Для уровня значимости  $\alpha=0,01$

2	9999	9950	9794	9586	9373	9172	8998	8823	8674	8539	7949	7067	6062
3	9933	9423	8831	8335	7933	7606	7335	7107	6912	6743	6059	5153	4230
4	9676	8643	7814	7212	6761	6410	6129	5897	5702	5536	4884	4057	3251
5	9279	7885	6957	6329	5875	5531	5259	5037	4854	4697	4094	3351	2644
6	8828	7218	6258	5635	5195	4866	4608	4401	4229	4084	3529	2858	2229
7	8376	6644	5685	5080	4659	4347	4105	3911	3751	3616	3105	2494	1929
8	7945	6152	5209	4627	4226	3932	3704	3522	3373	3248	2779	2214	1700
9	7544	5727	4810	4251	3870	3592	3378	3207	3067	2950	2514	1992	1521
10	7175	5358	4469	3934	3572	3308	3106	2945	2813	2704	2297	1811	1376
12	6528	4751	3919	3428	3099	2861	2680	2535	2419	2320	1961	1535	1157
15	5747	4069	3317	2882	2593	2386	2228	2104	2002	1918	1612	1251	934
20	4799	3297	2654	2288	2048	1877	1748	1646	1567	1501	1248	960	709
24	4247	2871	2295	1970	1759	1608	1495	1406	1338	1283	1060	810	595
30	3632	2412	1913	1635	1454	1327	1232	1157	1100	1054	867	658	480
40	2940	1915	1508	1281	1135	1033	957	898	853	816	668	503	363
60	2151	1371	1069	902	796	722	668	625	594	567	461	344	245
120	1225	759	585	489	429	387	357	334	316	302	242	178	125

Двузначные случайные числа (для рандомизации выборок  
с объемом  $n \leq 99$ ) [40]

28	89	65	87	08	13	50	63	04	23	25	47	57	91	13	52	62	24	19	94	91	67	48
30	29	43	65	42	78	66	28	55	80	47	46	41	90	08	55	98	78	10	70	49	92	05
95	74	62	60	53	51	57	32	22	27	12	72	72	27	77	44	67	32	23	13	67	95	07
01	85	54	96	72	66	86	65	64	60	56	59	75	36	75	46	44	33	63	71	54	50	06
10	91	46	96	86	19	83	52	47	53	65	00	51	93	51	30	80	05	19	29	56	23	27
05	33	18	08	51	51	78	57	26	17	34	87	96	23	95	89	99	93	39	79	11	28	94
04	43	13	37	00	79	68	96	26	60	70	39	83	66	56	62	03	55	86	57	77	55	33
05	85	40	25	24	73	52	93	70	50	48	21	47	74	63	17	27	27	51	26	35	96	29
84	90	90	65	77	63	99	25	69	02	09	04	03	35	78	19	79	95	07	21	02	84	48
28	55	53	09	48	86	28	30	02	35	71	30	32	06	47	93	74	21	86	33	49	90	21
89	83	40	69	80	97	96	47	59	97	56	33	24	87	36	17	18	16	90	46	75	27	28
73	20	96	05	68	93	41	69	96	07	97	50	81	79	59	42	37	13	81	83	92	42	85
10	89	07	76	21	40	24	74	36	42	40	33	04	46	24	35	63	02	31	61	34	59	43
91	50	27	78	37	06	06	16	25	98	17	78	80	36	85	26	41	77	63	37	71	63	94
03	45	44	66	88	97	81	26	03	89	39	46	67	21	17	98	10	39	33	15	61	63	00
89	41	58	91	63	65	99	59	97	84	90	14	79	61	55	55	16	88	87	60	32	15	99
13	43	00	97	26	16	91	21	32	41	60	22	66	72	17	31	85	33	69	07	68	49	20
71	71	00	51	72	62	03	89	26	32	35	27	99	18	25	78	12	03	09	70	50	93	19
19	28	15	00	41	92	27	73	40	38	37	11	05	75	16	98	81	99	37	29	92	20	32
56	38	30	92	30	45	51	94	69	04	00	84	14	36	37	95	66	39	01	09	21	68	40
39	27	52	89	11	00	81	06	28	48	12	08	05	75	26	03	35	63	05	77	13	81	20
73	13	28	58	01	05	06	42	24	07	60	60	29	99	93	72	93	78	04	36	25	76	01
81	60	84	51	57	12	68	46	55	89	60	09	71	87	89	70	81	10	95	91	83	79	68
05	62	98	07	85	07	79	26	69	61	67	85	72	37	41	85	79	76	48	23	61	58	87
62	97	16	29	18	52	16	16	23	56	62	95	80	97	63	32	25	34	03	36	48	84	60

31 13 63 21 08 16 01 92 58 21 48 79 74 73 72 08 64 80 91 38 07 28 66  
 97 38 35 34 19 89 84 05 34 47 88 09 31 54 88 97 96 86 01 69 46 13 95  
 32 11 78 33 82 51 99 98 44 39 12 75 10 60 36 80 66 39 94 97 42 36 31  
 81 99 13 37 05 08 12 60 39 23 61 73 84 89 18 26 02 04 37 95 96 18 69  
 45 74 00 03 05 69 99 47 26 52 48 06 30 00 18 03 30 28 55 59 66 10 71  
 11 84 13 69 01 88 91 28 79 50 71 42 14 96 55 98 59 96 01 36 88 77 90  
 14 66 12 87 22 59 45 27 08 51 85 64 23 85 41 64 72 08 59 44 67 98 36  
 40 25 67 87 82 84 27 17 30 37 48 69 49 02 58 98 02 50 58 11 95 39 06  
 44 48 97 49 43 65 45 53 41 07 14 83 46 74 11 76 66 63 60 08 90 54 33  
 41 94 54 06 57 48 28 01 83 84 09 11 21 91 73 97 28 44 74 05 22 30 95  
 07 12 15 58 84 93 18 31 83 45 54 52 62 29 91 53 58 54 66 05 47 19 63  
 64 27 90 43 52 18 26 32 96 83 50 58 45 27 57 14 96 39 64 85 73 87 96  
 80 71 86 41 03 45 62 63 40 88 35 69 34 10 94 32 22 52 04 74 69 63 21  
 27 06 08 09 92 26 22 59 28 27 38 58 22 14 79 24 32 12 38 42 33 56 90  
 54 68 97 20 54 33 26 74 03 30 74 22 19 13 48 30 28 01 92 49 58 61 52  
 02 92 65 68 99 05 53 15 26 70 04 69 22 64 07 04 73 25 74 82 78 35 22  
 83 52 57 78 62 98 61 70 48 22 68 50 64 55 75 42 70 32 09 60 58 70 61  
 82 82 76 31 33 85 13 41 38 10 16 47 61 43 77 83 27 19 70 41 34 78 77  
 38 61 34 09 49 04 41 66 09 76 20 50 73 40 95 24 77 95 73 20 47 42 80  
 01 01 11 88 38 03 10 16 82 24 39 58 20 12 39 82 77 02 18 88 33 11 49  
 21 66 14 38 28 54 08 18 07 04 92 17 63 36 75 33 14 11 11 78 97 30 53  
 32 29 30 69 59 68 50 33 31 47 15 64 88 75 27 04 51 41 61 96 86 62 93  
 04 59 21 65 47 39 90 89 86 77 46 86 86 88 86 50 09 13 24 91 54 80 6  
 36 64 50 07 36 56 50 45 94 25 48 28 48 30 51 60 73 73 03 87 68 47 37  
 48 33 50 83 53 59 77 64 59 90 58 92 62 50 18 93 09 45 89 06 13 26 98

Значения  $u_{1-\alpha/2}$  нормированного нормального распределения для различных уровней значимости  $\alpha$

$\alpha$	$1-\alpha/2$	$u$	$\alpha$	$1-\alpha/2$	$u$	$\alpha$	$1-\alpha/2$	$u$
0,50	0,750	0,675	0,20	0,900	1,280	0,040	0,980	2,050
0,40	0,800	0,840	0,15	0,925	1,440	0,010	0,995	2,580
0,30	0,850	1,040	0,10	0,950	1,645	0,005	0,9975	2,810
0,25	0,875	1,150	0,05	0,975	1,960	0,001	0,9995	3,290

ПРИЛОЖЕНИЕ 12

Программы для микрокалькуляторов «Электроника БЗ-34» и «Электроника МК-54» (разработаны автором)

В этом приложении даны программы, необходимые для расчета некоторых статистических характеристик при обработке результатов анализа, а также для построения линейного аналитического графика и конечного расчета концентраций по этому графику.

Программы приводятся для символов клавиш калькулятора БЗ-34. Для калькулятора МК-54 символы некоторых клавиш несколько отличаются. Соответствие символов таких клавиш следующее:

БЗ-34	МК-54	БЗ-34	МК-54
ИП	П → x	A	a
П	x → П	B	b
$\frac{\rightarrow}{xy}$	$\rightleftharpoons$	C	c
$\frac{\leftarrow}{xy}$			
↑	B ↓	D	d

ПРОГРАММА I

Расчет концентраций при работе по постоянному графику методом двух нулевых эталонов [формула (III-13a)]

Адрес	Клавиша	Код	Память	Адрес	Клавиша	Код	Память
00	ИП 1	61		08	ИП 1	61	
01	ИП B	6L		09	ИП 2	62	
02	X	12		10	—	11	
03	ИП 2	62		11	ИП 3	63	
04	ИП A	6—		12	÷	13	
05	X	12		13	F „I/x <sup>a</sup> “	23	
06	—	11		14	F „10 <sup>x<sup>a</sup>“</sup>	15	
07	П 3	43	Числитель показателя степени в формуле (III-13a)	15	C/П	50	

Руководство для оператора

1. Ввести программу в калькулятор.
  2. В режиме «АВТ» ввести в регистры памяти:  $\Delta S_M$  — в П1;  $\Delta S_N$  — в П2;  $\lg M$  — в ПА;  $\lg N$  — в ПВ.
  3. Нажать клавиши В/О, С/П. После останова — индикация  $C_x$ .
- Пример.  $\Delta S_M=0,5$ ;  $\Delta S_N=1,3$ ;  $\lg M=0,8$ ;  $\lg N=-1$ ;  $C_x=84,1395$ .

ПРОГРАММА II

Построение линейного аналитического графика по МНК и расчет концентраций по этому графику [формулы (V-46), (V-47) и (II-5)]

Уравнение прямой  $y = a + bx$ .

Адрес	Клавиша	Код	Память	Адрес	Клавиша	Код	Память
00	С/П	50		33	П 9	49	Знаменатель формулы (V-46)
01	П С	4[	$x_i$				
02	$\overrightarrow{xy}$	14		34	ИП 6	66	
03	$\overline{P D}$	4Г	$y_i$	35	ИП 5	65	
04	ИП 2	62		36	×	12	
05	+	10		37	ИП 4	64	
			$\sum y_i$	38	—	11	
06	П 2	42		39	ИП 9	69	
07	$\overrightarrow{xy}$	14		40	$\overrightarrow{xy}$	14	
08	ИП 1	61		41	÷	13	
09	+	10		42	П В	4L	b
			$\sum x_i$	43	↑	0E	
10	П 1	41		44	ИП 1	61	
11	F „x <sup>2α</sup> “	22	$(\sum x_i)^2$	45	×	12	
				46	ИП 2	62	
12	П 4	44		47	$\overrightarrow{xy}$	14	
13	ИП С	6[		48	—	11	
14	F „x <sup>2α</sup> “	22		49	ИП 6	66	
15	ИП 5	65		50	÷	13	
16	+	10	$\sum x_i^2$	51	П А	4—	
17	П 5	45		52	С/П	50	
18	ИП С	6[					
19	ИП D	6Г		53	↑	0E	
20	×	12		54	ИП А	6—	
21	ИП 3	63		55	—	11	
22	+	10	$\sum x_i y_i$	56	ИП В	6L	
				57	÷	13	
23	П 3	43		58	F „10 <sup>xα</sup> “	15	
24	F „L0“	5Г		59	С/П	50	C 0
25	00	00		60	C <sub>x</sub>	0	
26	ИП 6	66		61	П 1	41	
27	ИП 3	63		62	П 2	42	
28	×	12		63	П 3	43	
29	ИП 1	61		64	П 4	44	
30	ИП 2	62		65	П 5	45	
31	×	12		66	ИП 6	66	
32	—	11		67	П 0	40	
				68	C <sub>x</sub>	0	
				69	БП	51	
				70	00	00	
							m 0

## Руководство для оператора

1. Ввести программу в калькулятор.
2. В режиме «АВТ» ввести  $m$  (число точек) в регистры П0 и П6.
3. Последовательным нажатием клавиш  $C_x$ , В/О и С/П привести программу в исходное состояние.
4. Ввести первую пару значений  $y_1(\Delta S_1)$  и  $x_1(\lg C_{1\text{тк}})$  в регистры Y и X соответственно. Нажать С/П. После останова ввести вторую пару  $y_2$  и  $x_2$  и снова нажать С/П.
5. После введения  $y_m$  и  $x_m$ , пуска и останова — индикация значения  $a$ . Значение  $b$  находят в регистре В операцией ИП В.

6. Для расчета концентраций по формуле  $C = 10^{(y-a)/b}$  набрать значение аналитического сигнала  $y_x$ , затем последовательно нажать клавиши БП, 54 и С/П. Индикация — значение  $C_x$ . Для расчета следующего значения  $C$  набрать новое значение сигнала, повторить операции БП, 54, С/П.

7. Для расчета новых значений  $a$  и  $b$  при том же значении  $m$  обнуляют регистры памяти нажатием клавиш БП, 60 и С/П (после расчета всех значений концентраций) и начинают с п. 3. Для нового значения  $m$  после обнуления работу начинают с п. 2.

Пример (данные табл. VII-1).  $m=5$ .

$y(\Delta S)$	-0,62666...	-0,3933...	-0,11666...	0,07	0,18666...
$x(\lg C)$	0,699	1,000	1,301	1,477	1,602

После останова — индикация  $a = -1,28088$ ;  $b \approx 0,91$  [см. выражение (VII-1)].

В регистрах памяти (проверка):

ИП 1	6,079	ИП 4	36,9542	ИП А	-1,28088
ИП 2	0,8799	ИП 5	7,929	ИП В (b)	-0,908767
ИП 3	0,5807	ИП 9	2,44588		

Для  $\Delta S_x = 0,15$  получаем  $C_x = 37,54\%$  ( $\lg C_x = 1,57$ ).

### ПРОГРАММА III

Расчет выборочного коэффициента линейной корреляции  $r$  величин  $x$  и  $y$   
[формула (V-356)]

Адрес	Клавиша	Код	Память	Адрес	Клавиша	Код	Память
00	С/П	50					$m$
01	П С	4[	$x_i$	10	П 1	41	$\sum x_i$
02	$\rightarrow$ xy	14		11	F „x <sup>2α</sup> “	22	
03	П D	4Г	$y_i$	12	П 4	44	$(\sum x_i)^2$
04	ИП 2	62		13	ИП С	6[	
05	+	10		14	F „x <sup>2α</sup> “	22	
06	П 2	42	$\sum y_i$	15	ИП 5	65	
07	$\rightarrow$ xy	14		16	+	10	
08	ИП 1	61		17	П 5	45	$\sum x_i^2$
09	+	10		18	ИП С	6[	
				19	ИП D	6Г	

Адрес	Клавиша	Код	Память	Адрес	Клавиша	Код	Память
20	×	12		41	П 9	49	Числитель формулы (V-356)
21	ИП 3	63					
22	+	10					
			$\sum x_i y_i$	42	ИП 6	66	
23	П 3	43		43	ИП 5	65	
24	ИП 2	62		44	×	12	
25	F „x <sup>2α</sup> “	22		45	ИП 4	64	
			$(\sum y_i)^2$	46	—	11	
26	П 7	47		47	П С	4Г	
27	ИП D	6Г		48	ИП 6	66	
28	F „x <sup>2α</sup> “	22		49	ИП 8	68	
29	ИП 8	68		50	×	12	
30	+	10		51	ИП 7	67	
			$\sum y_i^2$	52	—	11	
31	П 8	48		53	П D	4Г	
32	F „L 0α“	5Г		54	ИП С	6Г	
33	00	00		55	×	12	
34	ИП 6	66		56	F „√ <sup>-α</sup> “	21	
35	ИП 3	63		57	ИП 9	69	
36	×	12		58	→ xy	14	
37	ИП 1	61		59	← ÷	13	
38	ИП 2	62		60	П А	4—	r
39	×	12		61	С/П	50	
40	—	11					

## Руководство для оператора

1. Ввести программу в калькулятор.
2. В режиме «АВТ» ввести значение  $m$  (число пар) в регистры П 0 и П 6.
3. Нажать клавиши Сх, В/О, С/П. Индикация «0».
4. Набрать и ввести первую пару чисел  $y_1$  и  $x_1$  соответственно в регистры Y и X. Нажать С/П. После останова ввести  $y_2$  и  $x_2$ , нажать С/П и т. д. После ввода  $y_m$  и  $x_m$ , пуска и останова — индикация значения  $r$ .
5. Для нового расчета  $r$  обнуляют ячейки памяти П 1, П 2, П 3, П 4 и П 5 и начинают с п. 2.

Пример [6]. Число пар  $m = 10$ .

$x$	-22	2	-15	22	12	3	20	2	-5	-18
$y$	-22	10	-23	-5	10	20	6	10	-2	0

$$r = 0,55288586.$$

После счета в регистрах памяти:

ИП 1	4	ИП 5	1 778	ИП А	0,55288
ИП 2	1	ИП 7	1	ИП С	17 764
ИП 3	1069	ИП 8	2 103	ИП D	21 029
ИП 4	16	ИП 9	10 686		

ПРОГРАММА IV

Вычисление статистических характеристик при обработке результатов  
[формулы (V-16), (V-20), (V-56)]

Адрес	Клавиша	Код	Память	Адрес	Клавиша	Код	Память
00	С/П	50		23	ИП 6	66	
01	↑	0E		24	$\overrightarrow{xy}$	14	
02	F $\overrightarrow{x^2}$	22		25	←	11	
03	$\overrightarrow{xy}$	14		26	ИП 8	68	
04	ИП 5	65		27	÷	13	
05	+	10		28	П D	4Г	$s^2$
06	П 5	45	$\sum^n x_i$	29	F $\overrightarrow{\sqrt{\quad}}$	21	
07	$\overrightarrow{xy}$	14		30	П C	4[	$s$
08	ИП 6	66		31	ИП 2	62	
09	+	10		32	÷	13	
10	П 6	46	$\sum^n x_i^2$	33	П B	4L	$s_r$
11	F $\overrightarrow{LO}$	5Г		34	ИП 3	63	
12	00	00		35	F $\overrightarrow{\sqrt{\quad}}$	21	
13	ИП 5	65		36	ИП C	6[	
14	F $\overrightarrow{x^2}$	22		37	$\overrightarrow{xy}$	14	
15	П 1	41	$(\sum^n x_i)^2$	38	←	13	
16	ИП 5	65		39	П A	4—	$s\sqrt{n}$
17	ИП 3	63		40	С/П	50	
18	÷	13		41	C <sub>x</sub>	0Г	0
19	П 2	42	$\bar{x}$	42	П 5	45	
20	ИП 1	61		43	П 6	46	
21	ИП 3	63		44	ИП 3	63	
22	÷	13		45	П 0	40	$n$
				46	C <sub>x</sub>	0Г	
				47	БП	51	
				48	00	00	

Руководство для оператора

1. Ввести программу в калькулятор.
2. В режиме «АВТ» занести в регистры памяти: значение объема выборки  $n$  — в П0 и П3; значение  $n-1$  — в П8.
3. Последовательным нажатием клавиш C<sub>x</sub>, В/О, С/П привести программу в исходное состояние. Индикация «0».
4. Набрать значение  $x_1$  и нажать клавишу С/П. После останова набрать значение  $x_2$  и снова нажать С/П.
5. После введения  $x_n$ , пуска и останова — индикация значения  $s/\sqrt{n}$ . Статистические характеристики извлекают из следующих регистров памяти:

ИП 2 —  $\bar{x}$ ; ИП A —  $s/\sqrt{n}$ ; ИП B —  $s_r$ ;

ИП C —  $s$ ; ИП D —  $s^2$ .

6. Для расчета новых данных ячейки памяти обнуляют нажатием клавиш БП, 41, С/П и работу начинают с п. 2.

Пример. Из второго столбца табл. VI-1 берут значения  $x_1, x_2, \dots, x_{20}$ .

После останова — в регистрах памяти:

ИП 1	$4,97 \cdot 10^{-1}$	ИП А	$5,7981 \cdot 10^{-4}$
ИП 2	$3,525 \cdot 10^{-2} (\bar{x})$	ИП В	$7,356 \cdot 10^{-2}$
ИП 5	$7,05 \cdot 10^{-1}$	ИП С	$2,593 \cdot 10^{-3} (s)$
ИП 6	$2,4979 \cdot 10^{-2}$	ИП D	$6,7237 \cdot 10^{-6} (s^2)$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. М., Металлургия, 1969. 157 с.
2. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972. 76 с.
3. Ашкинази М. С. Исследования метода одного нулевого эталона.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1948, т. 12, вып. 4, с. 459—461.
4. Белорукова С. Н., Каморник Е. К., Орлов А. Г. Количественный спектральный анализ больших концентраций примесей в системах  $\text{Bi}_2(\text{Te, Se})_3$  и  $(\text{Sb, Bi})_2\text{Te}_3$ .— В кн.: Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава. Ужгород, 1970, с. 278—281.
5. Беляев Ю. И., Щербаков В. И., Макарова Л. А. К вопросу о представительных пробах горных пород для анализа инструментальными методами.— Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, вып. 2, с. 230—235.
6. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М., Мир, 1969. 247 с.
7. Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. Л., Наука, 1974. 108 с.
8. К вопросу о представлении результатов точности и правильности полуколичественного спектрального анализа/Я. Э. Юдович, Т. И. Иванова, Ю. И. Гольдберг, М. Б. Соколов.— Журн. прикл. спектроскопии, 1969, т. 10, вып. 2, с. 197—204.
9. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М., Химия, 1979. 208 с.
10. Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Л., Недра, 1964. 272 с.
11. Клер М. М. Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении спектральных линий на три порядка. М., Госгеолтехиздат, 1959. 57 с.
12. Корж П. Д. Спектральный анализ по методу гомологических пар.— Зав. лаб., 1954, т. 20, № 8, с. 949—951.
13. Ломакин Б. А. Спектральное количественное определение висмута в меди.— Труды ВНИ метрологии, 1932, вып. 2(18), с. 139—163.
14. Лонщик С. В., Мешалкин Л. Д. Оценка точности полуколичественных методов анализа металлометрических проб.— В кн.: Спектральный анализ в геологии и геохимии. Материалы Второго Сибирского совещания по спектроскопии. М., 1967, с. 120—124.
15. Макулов Н. А., Дубова И. С., Новоселов С. А. Математическое обеспечение метрологических задач количественного анализа для мини-ЭВМ «Электроника ДЗ-28».— В кн.: Физические методы контроля химического состава материалов. М., 1983, с. 28—30. (Моск. дом науч.-техн. пропаганды).
- 15а. Макулов Н. А. Способы выявления и учета систематических погрешностей анализа многокомпонентных веществ.— Зав. лаб., 1976, т. 42, № 12, с. 1330—1333.
16. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов/Под ред. Г. В. Остроумова. М., Недра, 1979. 400 с.
17. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. М., 1975. 39 с. (ВИМС).

18. Микешина Н. Г. Выявление и исключение аномальных значений (обзор).—Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 310—318.
19. Мискарьянц В. Г., Каплан Б. Я., Недлер В. В. О зависимости точности спектрального анализа от содержания определяемых элементов.—Зав. лаб., 1971, т. 37, № 2, с. 170—173.
20. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960. 430 с.
21. Налимов В. В. Теория эксперимента. М., Наука, 1971. 207 с.
22. Крашавич И. Г., Кривошева М. А. О спектральном анализе многокомпонентных систем.—Журн. прикл. спектроскопии, 1968, т. 8, вып. 3, с. 507—508.
23. Орлов А. Г. Новый метод количественного спектрального анализа — метод двух нулевых эталонов. Авт. свидетельство № 148926.—Бюл., 1962, № 14, с. 23.
24. Орлов А. Г. Об определении коэффициентов распределения при кристаллизации по величинам  $\Delta S$ .—Зав. лаб., 1970, т. 36, № 4, с. 426—428.
25. Орлов А. Г. О сравнении экспериментальных данных двух литературных источников статистическими методами.—Зав. лаб., 1978, т. 44, № 7, с. 852—854.
26. Орлов А. Г. Спектральный анализ полупроводников. Л., Наука, 1971. 170 с.
27. Оценка качества приближенно-количественного (полуколичественного) спектрального анализа минерального сырья. М., 1975. 18 с. (ВИМС).
28. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Т. 2. М.—Л., Гостехиздат, 1951. 327 с.
29. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1971. 360 с.
30. Славный В. А. Количественные критерии точности и чувствительности и возможность учета априорной информации при анализе вещества.—Зав. лаб., 1969, т. 35, № 7, с. 818—824.
31. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений/С. В. Лончих, В. В. Недлер, Я. Д. Райхбаум, В. В. Хохлов. Л., Недра, 1969. 294 с.
32. Спектральный анализ чистых веществ/Под ред. Х. И. Зильберштейна. Л., Химия, 1971. 415 с.
33. Тёрёк Т., Мика Я., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. М., Мир, 1982. Ч. 1. 286 с. Ч. 2. 464 с.
34. Топалов Л. И., Шаевич А. Б., Шубина С. Б. Спектральный анализ ферросплавов. Свердловск, Metallurgizdat, 1962. 288 с.
35. Точность полуколичественного спектрального анализа и группировка его результатов/О. Б. Фалькова, Д. М. Лившиц, В. А. Славный, Н. А. Большакова.—Зав. лаб., 1972, т. 38, № 11, с. 1329—1333.
36. Филимонов Л. Н. Об учете загрязнений основы в синтетических эталонах для спектрального анализа.—Зав. лаб., 1955, т. 21, № 4, с. 451—458.
37. Фишман И. С. Методы количественного спектрального анализа. Казань. Изд-во Казан. ун-та, 1961. 179 с.
38. Хальд А. Математическая статистика с техническими приложениями. М., Иностран. лит., 1956. 664 с.
39. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М., Мир, 1973. 957 с.
40. Шторм Р. Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества. М., Мир, 1970. 368 с.
41. Юделевич И. Г., Буянова Л. М., Шелтакова И. Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Новосибирск, Наука, 1980. 223 с.
42. Anderson J. W. General mathematical approach to emulsion calibration in optical emission Spectroscopy.—Appl. Spectroscopy, 1968, vol. 22, n. 6, p. 753—757.
43. Holdt G. Zur Anwendung des Streudiagramms in der Spektralanalyse.—Z. analyt. Chem., 1965, Bd. 209, S. 46—58.
44. Honerjäger-Sohm M., Kaiser H. Berücksichtigung des Untergrundes bei der Messung von Intensitätsverhältnissen.—Spectrochim. Acta, 1944, H. 2, n. 7—8, S. 396—416.

45. *Kaiser H.* Über Schwarzungstransformationen.— *Spectrochim. Acta*, 1948, H. 3, n. 2, S. 159—190.
46. *Scheibe G., Schnettler O.* Eine Methode zur quantitativen Emissionsspektalanalyse in beliebigen Prozentsätzen ohne Eichkurve.— *Naturwissensch.*, 1930, Bd. 19, S. 134.
47. *Scheibe G., Schnettler O.* Eine Methode zur quantitativen Emissionsspektalanalyse in beliebigen Prozentstätzen ohne Eichkurve.— *Naturwissensch.*, 1930, Bd. 33, S. 753—754.
48. *Strasheim A., Keddy R. J.* A mathematical method of comparing spectrochemical results.— *Appl. Spectroscopy*, 1958, vol. 12, n. 2, p. 29—32.
49. *Thieme O., Klosterlausnitz B.* Einige Bemerkungen über den systematischen und zufälligen Fehler spektrochemischer Additionsverfahren.— *Chem. Techn.*, 1959, n. 3, S. 151—153.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### Анализ:

- бинарных систем 41
- вблизи предела обнаружения 77, 169
- корреляционный 106
- многокомпонентных смесей 44
- регрессионный 110
- трехкомпонентных смесей 43

### Вероятность доверительная 99

### Взаимодействие эффектов 151

### Влияния спектроскопические:

- выявление и учет с помощью факторного эксперимента 162
- смещение аналитических графиков 48

### Воспроизводимость результатов анализа 83

- Выборка 84
- объем 84

### Гарантированный предел чистоты 170

- Гипотеза статистическая 100
- — альтернативная 101
- — двусторонняя 102
- — нулевая (нуль-гипотеза) 101
- — односторонняя 103
- — проверка 100
- — проверка адекватности уравнения регрессии 113

### Границы доверительные 99

- — к линии регрессии 114
- — количественных определений 147

### Графики аналитические 35

- — масштаб 37
- — основное уравнение количественного спектрального анализа 35, 36
- — параметры 48, 136
- — расчет параметров по методу наименьших квадратов 136
- — погрешности вычисления параметров 137

### Диаграммы рассеяния 107, 139

- — проверка степени гомологичности аналитической пары линий 139
- Дисперсия 88
- адекватности 112
- воспроизводимости 113, 145, 175
- выборочная 96
- вычисление по текущим измерениям 97, 117
- вычисление по парным измерениям 125
- единичного полуколичественного определения 147
- зависимость от объема выборки 97
- неоднородности 175
- природная 145
- суммы и разности коррелированных величин 141

### Интенсивность спектральных линий: 9

- относительная 17
- расчет по методу двух линий 18
- расчет по методу трех точек 18
- расчет по характеристической кривой 17

### Ковариация 108

- Контроль качества аналитической службы: 163
- внутрилабораторный 164
- межлабораторный (внешний) 166

### Концентрация:

- в атомах на кубический сантиметр 184
- в атомных процентах 183
- границная 62
- условная 73
- относительная 38

### Корреляция: 106

- коэффициент 106, 140

- линейная 106
- Коэффициент:
- асимметрии 89
  - вариации 89
  - (фактор) контрастности («гамма») 10
  - корреляции 106
  - распределения при кристаллизации 74
  - регрессии 110, 153
- Кривая аналитическая 35
- предварительная калибровочная (ПК) 28
  - характеристическая (ХК) 10
  - — область недодержек 10, 13
  - — область передержек 14
  - — определение точки перехода прямолинейной части в область недодержек 13
  - — построение 12, 28
  - — построение по данным ступенчатого ослабителя 12
  - — построение по предварительной кривой 28
  - — расчет относительных интенсивностей 13, 18
- Критерий:
- выделяющихся результатов
    - — «трех сигм» 95, 121
    - —  $Q$  123, 197
    - —  $t$  123, 128, 197
  - значимости 100
  - однородности двух дисперсий ( $F$ ) 98, 128, 190
  - однородности нескольких дисперсий 129
  - сравнения двух средних 132, 135
  - статистический 100
- Математическое ожидание 86
- Матрица планирования 154
- Медиана 87
- Метод:
- гомологических пар 59
  - двух нулевых эталонов (МДНЭ) 60
  - двух спектральных линий 18
  - добавок 65
  - точность 69
  - учет загрязнения основы 70
  - контрольного эталона 52
  - — аналитический расчет 54
  - — графический расчет 53
  - крутого восхождения (Бокс—Уилсона) 159
  - наименьших квадратов (МНК) 110
  - — определение параметров аналитического графика 136
  - одного нулевого эталона 57
  - полуколичественного спектрального анализа (метод Клера) 144
  - постоянного графика 48
  - — использование характеристической кривой 50
  - переводного множителя 51
  - расчетных графиков 55
  - спектра сравнения 31
  - трех спектральных линий 58
  - трех точек 18
  - трех эталонов (МТЭ) 34
  - — аналитическое выражение 35, 36
  - — масштаб 37
  - фотометрического интерполирования 20
- Множитель переводной 17
- Нуль-гипотеза *см.* Гипотеза статистическая нулевая
- Область:
- допустимых значений 101
  - критическая 101
- Опыт холостой: 78
- помехи 78
  - проведение 172
  - учет 173
- Отклонение относительное стандартное 89
- Ошибка:
- второго рода 103
  - первого рода 103
- Пара гомологическая спектральных линий 59, 74, 139
- Параметры:
- аналитического графика 48, 136
  - — вычисление методом наименьших квадратов 136
  - выборочной совокупности 89, 96
  - генеральной совокупности 88, 91
  - оптимизации 150
- Погрешность: 83
- классификация 83
  - косвенных измерений 141
  - относительная 89
  - при определении параметров аналитических графиков 112, 137
  - систематическая 83
  - случайная 83
  - средняя квадратическая (стандартная) 88
- Почернение 10
- единица 16
  - использование при геохимических исследованиях 76
  - использование при физико-химических исследованиях 72
  - преобразование 21
  - приведенное 23

- Правильность результатов анализа 83
- Предел обнаружения: 77, 169  
 для слабых линий 77  
 для ярких линий 77
- Представительность:  
 выборки 84  
 пробы 175  
 — минимальная масса представительной пробы 176
- Преобразование почернений: 21  
 графическое 26  
 Зейделя  $P_w$  21  
 Кайзера  $P_x$  22  
 Тёрёка  $P_i$  23
- Преобразование случайной переменной 106
- Проба аналитическая: 174  
 общая 174  
 представительная 175  
 частная 174
- Промах 121, 164
- Размах 89
- Разность почернений:  
 при геохимических исследованиях 76  
 при исследованиях процессов диффузии и кристаллизации 72  
 дисперсия коррелированных величин 142
- Рандомизация 84  
 — по таблицам случайных чисел 157
- Распределение случайных величин 84  
 — логарифмически нормальное 104  
 — нормальное (гауссово) 90  
 — нормальное нормированное 91  
 — параметры 91  
 — Пирсона  $\chi^2$  98  
 — Стьюдента  $t$  97  
 — Фишера  $F$  98
- Регрессия 110  
 — доверительные границы 114  
 — коэффициенты 110, 153  
 — линейная 110  
 — множественная линейная 115
- Ряд вариационный 87
- Смешивание эффектов 156
- Совокупность:  
 выборочная 84  
 генеральная 84  
 параметры см. Параметры выборочной совокупности и параметры генеральной совокупности
- Стандарт:  
 внешний 32  
 внутренний 38  
 — методы расчета концентраций 38
- фон 27, 70, 79
- Сходимость результатов анализа 83
- Уравнение:  
 (формула) Ломакина—Шайбе 35  
 регрессии 110  
 — модель эксперимента 153
- Уровень значимости 99  
 — фактора 150
- Учет спектроскопических влияний с помощью факторного эксперимента 162
- Учет фона 26
- Фактор:  
 атомного разбавления 44  
 в статистических методах планирования эксперимента 150  
 интервал варьирования 153  
 контрастности см. Коэффициент контрастности
- Фон:  
 использование для сравнения 27, 70, 79  
 вблизи предела обнаружения 79  
 учет 27
- Фотометрия гетерохромная 30
- Функция:  
 нормированная Лапласа 94, 187  
 отклика (отклик, параметр оптимизации) 150
- Числа случайные 157, 199
- Число:  
 минимальное частных проб для получения представительной массы пробы 175  
 приемочное 164  
 степеней свободы 97
- Эксперимент:  
 модель 150  
 планирование 153  
 — геометрическая интерпретация 152  
 — матрица планирования 154  
 — мысленные опыты 161  
 полный факторный 152  
 рандомизированный 152  
 шаг 161
- Экссесс 90
- Эллипс рассеяния 108, 141
- Эталон 5  
 — контрольный 52  
 — «нулевой» 57  
 — расчеты при изготовлении 180
- Эффект:  
 взаимодействия факторов 151  
 фактора 150

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию . . . . .	3
Из предисловия к первому изданию . . . . .	5
Основные символы и сокращения . . . . .	7

### ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

#### РАСЧЕТЫ ПРИ ФОТОМЕТРИИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ, ГРАДУИРОВКЕ И ОБРАБОТКЕ КОНЕЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Глава I. Графические и аналитические расчеты при обработке спектрограмм . . . . .	9
§ I-1. Фотографическая фотометрия. Общие положения и определения . . . . .	—
§ I-2. Определение фактора контрастности. Метод переводного множителя . . . . .	15
§ I-3. Вычисление относительных интенсивностей . . . . .	17
§ I-4. Методы преобразования почернений . . . . .	21
§ I-5. Учет фона в спектре . . . . .	26
§ I-6. Градуировка фотоматериала методом построения предварительной калибровочной кривой . . . . .	28
§ I-7. Гетерохромная фотометрия . . . . .	30
Глава II. Метод трех эталонов . . . . .	34
§ II-1. Основные предпосылки количественного спектрального анализа . . . . .	—
§ II-2. Расчет концентрации при использовании элемента сравнения . . . . .	38
§ II-3. Определение относительных концентраций . . . . .	39
§ II-4. Анализ трехкомпонентной смеси. Анализ многокомпонентных смесей . . . . .	43
§ II-5. Преимущества и недостатки метода трех эталонов. Некоторые свойства основного уравнения количественного спектрального анализа . . . . .	45
Глава III. Методы постоянного графика . . . . .	48
§ III-1. Причины изменения хода аналитических графиков . . . . .	—
§ III-2. Методы постоянного графика с учетом фактора контрастности . . . . .	50
§ III-3. Методы постоянного графика с использованием нулевых эталонов . . . . .	57
§ III-4. Метод двух нулевых эталонов (МДНЭ) . . . . .	60
Глава IV. Некоторые особые методы расчетов в спектральном анализе . . . . .	65
§ IV-1. Метод добавок . . . . .	—
§ IV-2. Использование разностей почернений аналитической пары линий при исследовании некоторых физико-химических процессов . . . . .	72
§ IV-3. Предел обнаружения. Аналитические сигналы при фотографической регистрации спектров вблизи предела обнаружения . . . . .	77

РАСЧЕТЫ ПРИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЯХ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Глава V. Основные положения теории математической статистики . . .	82
§ V-1. Задачи статистической обработки результатов в количественном спектральном анализе . . . . .	—
§ V-2. Основные определения математической статистики. Численные характеристики статистических распределений . . . . .	84
§ V-3. Нормальное распределение и его свойства . . . . .	90
§ V-4. Некоторые выборочные теоретические распределения. Зависимость дисперсии от числа измерений. Число степеней свободы . . . . .	96
§ V-5. Доверительная вероятность и доверительные границы погрешностей результатов измерений. Уровень значимости. Задачи статистической проверки гипотез . . . . .	99
§ V-6. Логарифмически нормальное распределение . . . . .	104
§ V-7. Линейная корреляция . . . . .	106
§ V-8. Регрессионный анализ . . . . .	110
Глава VI. Статистическая обработка и оценка пригодности результатов анализа . . . . .	116
§ VI-1. Расчет результата анализа и оценка его погрешности. Корректная запись результатов аналитических определений . . . . .	—
§ VI-2. Оценка пригодности экспериментальных данных и исключение выделяющихся результатов . . . . .	121
Глава VII. Статистические методы исследования аналитического процесса . . . . .	136
§ VII-1. Вычисление параметров аналитического графика . . . . .	—
§ VII-2. Построение диаграмм рассеяния для определения степени гомологичности аналитической пары линий . . . . .	139
§ VII-3. Погрешность косвенного определения концентрации. Дисперсия суммы и разности коррелированных величин . . . . .	141
§ VII-4. Выбор числа параллельных для получения результата с заданной погрешностью . . . . .	143
§ VII-5. Обработка экспериментальных данных полуколичественного спектрального анализа геологических проб по методу Клера . . . . .	144
Глава VIII. Простейшие приемы статистического планирования спектроаналитических экспериментов . . . . .	150
§ VIII-1. Отклики. Факторы и уровни факторов. Модель эксперимента . . . . .	—
§ VIII-2. Модель планирования. Кодирование переменных . . . . .	153
§ VIII-3. Матрица планирования. Условия ортогональности. Формулы для вычисления коэффициентов регрессии. Дробные реплики . . . . .	154
§ VIII-4. Проведение эксперимента и расчет его модели. Статистические критерии . . . . .	157
§ VIII-5. Оптимизация по методу Бокса—Уилсона (кругое восхождение по градиенту) . . . . .	159
§ VIII-6. Выявление и учет спектроскопических влияний с помощью факторного эксперимента . . . . .	162
Глава IX. Контроль качества аналитической службы. Оценка аналитических сигналов и результатов вблизи предела обнаружения. Расчеты при пробоотборе и приготовлении эталонов . . . . .	163
§ IX-1. Контроль качества аналитической службы . . . . .	—
§ IX-2. Расчеты, связанные с вычислением предела обнаружения. Статистическая оценка значимости аналитического сигнала вблизи предела обнаружения . . . . .	169
§ IX-3. Расчеты при пробоотборе. Представительность пробы. Погрешность пробоотбора . . . . .	174

§ IX-4. Средства оценки правильности аналитических определений — стандартные образцы состава. Расчеты при изготовлении синтетических порошковых эталонов . . . . .	179
--	-----

Приложения

1. Преобразование почернений $P_{WZ}$ Зейделя . . . . .	185
2. Значения функции Лапласа $\theta(u)$ . . . . .	187
3. Значения $t$ -критерия Стьюдента . . . . .	189
4. Значения критерия Фишера $F$ . . . . .	190
5. Распределение $\chi^2$ . . . . .	194
6. Значения выборочного коэффициента корреляции $r_{1-\alpha/2}$ . . . . .	196
7. Значения критерия $Q_p$ . . . . .	197
8. Значения распределения максимального относительного отклонения $\tau_{1-\alpha}$ . . . . .	—
9. Значения распределения Кокрена $G_{1-\alpha}$ . . . . .	198
10. Двухзначные случайные числа . . . . .	199
11. Значения $u_{1-\alpha/2}$ нормированного нормального распределения для различных уровней значимости $\alpha$ . . . . .	201
12. Программы для микрокалькуляторов «Электроника БЗ-34» и «Электроника МК-54» . . . . .	—

Список литературы . . . . .	207
-----------------------------	-----

Предметный указатель . . . . .	210
--------------------------------	-----

Анатолий Георгиевич Орлов

**МЕТОДЫ РАСЧЕТА  
В КОЛИЧЕСТВЕННОМ  
СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ**

*Издание второе, переработанное и дополненное*

Редактор издательства Л. Г. Ермолаева  
Переплет художника Ю. И. Прошлецова  
Технический редактор Н. П. Старостина  
Корректор М. И. Витис

ИБ № 5973

Сдано в набор 19.11.85. Подписано в печать 28.02.86. М-28524. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага кн.-журн. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 13,5. Усл. кр.-отт. 13,5. Уч.-изд. л. 14,0. Тираж 1800 экз. Заказ 376/685. Цена 1 руб.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», Ленинградское отделение.  
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 18.

Ленинградская типография № 8 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
190000, Ленинград, Прачечный переулок, 6.

4872