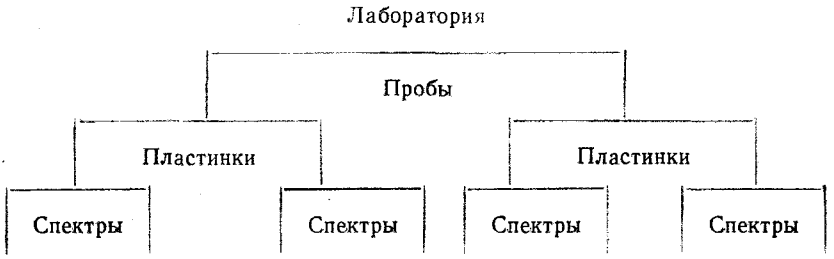
Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова. т. LVI, вып. 2, 1969 г.

ОЦЕНКА ОШИБОК ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

А. В. Павлов

Влияние валового состава проб на точность полуколичественного спектрального анализа. Точность анализа — это сумма всех случайных ошибок, правильность анализа — систематическая ошибка. Влияние валового состава проб на систематическую ошибку, т. е. правильность анализа, общеизвестно. Влияние же валового состава проб на точность спектрального анализа зависит от методики, спектральной установки и других факторов, характерных для той или иной лаборатории.

С этой точки зрения интересен эксперимент, поставленный в лаборатории Артемовской геофизической экспедиции: порошковые пробы просыпали через горизонтальную дугу в струе воздуха; прибор СТЭ-1, ток 16 *а*, экспозиция 30 *сек*, оценка почернений на микрофотометре МФ-2; суммарная случайная ошибка разложена на составляющие дисперсионным анализом с двухступенчатой группировкой по схеме В. В. Налимова [1960]



В результате эксперимента были оценены: 1) ошибка влияния валового состава проб, $\sigma_{проб} = 14{,}4$ делений шкалы МФ-2; 2) ошибка, обусловленная факторами, медленно меняющимися во времени, $\sigma_т = 9{,}8$ делений шкалы МФ-2; 3) ошибка воспроизводимости за короткий промежуток времени $\sigma_{воспр} = 6{,}3$ делений шкалы МФ-2.

Общая среднеквадратичная ошибка

$$\sigma_{общ} = \sqrt{\sigma^2_{воспр} + \sigma^2_т + \sigma^2_{проб}} = 18{,}5 \text{ делений шкалы МФ-2.}$$

Следовательно, на условия работы источника, а значит, и точность спектрального анализа, в первую очередь, влияет валовый состав

пробы: 1) вклад, вносимый различием валового состава в суммарную дисперсию,

$$\frac{\sigma^2_{\text{проб}}}{\sigma^2_{\text{общ}}} \approx 60{,}5\%;$$

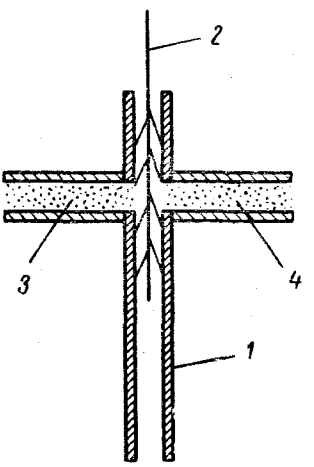
2) вклад, вносимый факторами, медленно меняющимися во времени,

$$\frac{\sigma^2_{\text{т}}}{\sigma^2_{\text{общ}}} = 28{,}2\%;$$

3) вклад, вносимый воспроизводимостью методики,

$$\frac{\sigma^2_{\text{воспр}}}{\sigma^2_{\text{общ}}} = 11{,}3\%.$$

Во избежание подавляющего влияния валового состава проб и факторов, медленно меняющихся во времени, предполагалось, что можно привлечь метод переменного фотографирования В. Г. Теплякова [1964], основанный на фотографировании в процессе одной экспозиции двух спектров: спектра пробы сравнения и спектра исследуемой пробы. Обе пробы подаются в плазму разряда попеременно (см. рисунок). В качестве пробы сравнения использована проба постоянного валового состава. Методикой предполагалось, что по изменению почернения линий определяемых элементов в спектре пробы сравнения можно судить об изменении условий возбуждения и, следовательно, вводить соответствующую поправку в почернение линий спектра исследуемой пробы.



Принципиальная схема подачи пробы в распылитель:

1—распылитель; *2*—щетка распылителя; *3* и *4*—гильзы с пробами, соответственно, сравнения и исследуемой (5 порций продолжительностью по 2 *сек*)

Для проверки этого положения нами поставлен опыт также с привлечением дисперсионного анализа с двухступенчатой группировкой по приведенной выше схеме. При этом было принято: если приращение почернений ионной (2930,80 Å) и атомной (2914,93 Å) линий ванадия в спектре сравнения характеризует работу источника при поступлении в зону разряда пробы сравнения $\Delta S'$, а приращение тех же линий в спектре исследуемой пробы — при поступлении исследуемой пробы $\Delta S''$, то соотношение между ними $\Delta S = \Delta S'' - \Delta S'$ должно характеризовать стабильность работы источника в процессе экспозиции. Если значения ΔS примерно постоянны и не зависят ни от валового состава исследуемых проб, ни от факторов, медленно меняющихся во времени, то по изменению почернения линии определяемого элемента в спектре пробы сравнения можно ввести поправку в почернение линии этого элемента в исследуемой пробе.

В результате получены $\sigma_{воспр} = 5{,}2$ делений шкалы МФ-2; $\sigma_т = 6{,}9$ делений шкалы МФ-2; $\sigma_{проб} = 12{,}0$ делений шкалы МФ-2, $\sigma^2_{общ} = \sigma^2_{воспр} + \sigma^2_т + \sigma^2_{проб} = 220$ ($\sigma_{общ} = 14{,}8$ делений шкалы МФ-2). Вклад, вносимый различием в валовом составе исследуемых проб в суммарную дисперсию, составляет

$$\frac{\sigma^2_{проб}}{\sigma^2_{общ}} = 66\%,$$

факторами, медленно меняющимися во времени

$$\frac{\sigma^2_т}{\sigma^2_{общ}} = 21{,}6\%,$$

воспроизводимостью методики

$$\frac{\sigma^2_{воспр}}{\sigma^2_{общ}} = 12{,}4\%.$$

Таким образом, пробы различного валового состава по-разному реагируют на изменение условий работы источника. Поэтому В. Г. Тепляков пошел по пути стабилизации условий работы источника, а спектр сравнения использовал для контролирования условий возбуждения и введения поправок на эффект проявления и неравномерность покрытия эмульсией фотопластинок. Это значительно улучшает точность спектрального анализа, однако забирает много времени на поиски и устранение причин изменения условий возбуждения, на которые влияют положение распылителя относительно электродов, изменение индуктивности или емкости разрядного контура, изменение расстояния между электродами, скорость отсоса воздуха из зоны разряда и т. д.

Пути исключения влияния валового состава проб на результаты спектрального анализа. Методика Теплякова хотя и повышает точность полуколичественного спектрального анализа, ошибка за счет различия валового состава проб в суммарной дисперсии очень значима. Поэтому нами в основу опытов положены опробованные в той или иной степени метод добавок и метод переменного фотографирования спектров. Все опыты проведены на установке переменного фотографирования В. Г. Теплякова способом просыпки порошковых проб через горизонтальную дугу в струе воздуха. Прибор СТЭ-1, ток 16 *а,* общая экспозиция 40 *сек,* оценка почернений на микрофотометре МФ-2.

Первый опыт, при планировании которого применен дисперсионный анализ с двухступенчатой группировкой по указанной выше схеме, должен был решить вопрос: изменяются ли условия возбуждения между парными спектрами, фиксируемыми в процессе одной экспозиции, если в зону разряда попеременно поступают исследуемая проба и исследуемая проба с добавками каких-либо элементов.

Для ответа на этот вопрос заранее были приготовлены две буферные смеси: 1) чистый угольный порошок; 2) угольный порошок с добавкой окислов элементов титана, хрома, никеля, меди, цинка, свинца, олова, молибдена, ванадия и марганца, введенных механическим смешиванием в соотношениях, близких к кларковым. Исследуемые пробы различного валового состава (гранит, гранодиорит, базальт, порфирит, пироксенит, глинистый сланец) смешаны с первой и второй буферными смесями: 3 весовые части пробы+1 весовая часть буферной

смеси. В процессе одной экспозиции фиксировали исследуемые пробы с чистым угольным порошком и с угольным порошком и добавками элементов.

Если приращение почернений ионной и атомной линий ванадия в первом спектре $(\Delta S' = S'_{2930,80\,Å} - S'_{2914,93\,Å})$ характеризует работу источника при поступлении в зону разряда исследуемой пробы с чистым угольным порошком, а приращение тех же линий во втором спектре $(\Delta S'' = S''_{2930,80\,Å} - S''_{2914,93\,Å})$ — при поступлении исследуемой пробы с угольным порошком и добавленными элементами, то приращение между ними $(\Delta S = \Delta S'' - \Delta S')$ должно характеризовать работу источника в процессе всей экспозиции.

В результате вычислений получено $\sigma_{воспр} = 5{,}7$ деления шкалы МФ-2. Следовательно, соотношение условий возбуждения в спектре исследуемых проб с угольным порошком и с угольным порошком и добавками элементов не зависит ни от валового состава проб, ни от факторов, медленно меняющихся во времени, что и следовало ожидать при методе добавок.

Сравним результаты, полученные исследованием по трем методикам (в делениях шкалы МФ-2) при числе проб k, числе пластин m и числе спектров n:

	k	m	n	$\sigma_{воспр}$	$\sigma_т$	$\sigma_{проб}$	$\sigma_{общ}$
Полуколичественный анализ	6	6	4	6,3	9,8*	14,4*	18,5
Переменное фотографирование	6	7	4	5,2	6,9*	12,0*	14,8
Комплексная методика	6	6	4	5,7	Незначительно		5,7

* *Нуль-гипотеза отброшена при уровне значимости 0,001.*

Преимущество последней методики очевидно. Однако введение комплексной добавки возможно вызовет влияние одних элементов на другие (так называемое влияние третьих составляющих).

Для ответа на этот вопрос поставлен следующий опыт. Заранее приготовлены три буферные смеси: 1) чистый угольный порошок; 2) угольный порошок с добавками элементов: 0,4% титана, 0,04% цинка и по 0,004% хрома, никеля, введенных в виде окислов; 3) угольный порошок с добавками элементов: 0,04% марганца, по 0,004% свинца, молибдена и ванадия, введенных также в виде окислов. Группы элементов в каждом комплексе выбраны произвольно. Содержания элементов примерно равны содержаниям этих же элементов в анализируемых пробах.

Исследуемые пробы смешаны с буферными смесями в соотношении: 3 весовые части пробы+1 весовая часть буферной смеси. В процессе одной экспозиции фиксировали два спектра: спектр исследуемой пробы с первой буферной смесью и спектр исследуемой пробы со второй или третьей буферной смесью. Почернения оценивали на МФ-2 всех восьми элементов. Дальнейшая обработка результатов опыта разбита на два этапа.

На первом этапе получен ответ на вопрос: влияют ли добавки одних элементов на точность определения других. Для этого применен дисперсионный анализ с двухступенчатой группировкой. Находили приращение почернений в спектре с добавками и без добавок $(\Delta S = S_{доб} - S_{без\,доб})$ тех элементов, которые не вводились в данный комплекс. Это приращение не зависит от содержания элемента в пробе и при отсутствии влияния третьих составляющих не должно

зависеть ни от валового состава пробы, ни от факторов, медленно меняющихся во времени.

Окончательные результаты дисперсионного анализа получены следующие (в делениях шкалы МФ-2):

Элемент	λ, Å	k	m	n	$\sigma_{воспр}$	$\sigma_т$	$\sigma_{проб}$	$\sigma_{общ}$
Марганец	2799,84	7	10	2	4,7	2,9	2,7	6,2
Свинец	2833,07	8	10	2	6,0	4,1	2,6	7,8
Титан	2841,94	7	10	2	6,0	Незначительно		6,0
Хром	2843,24	8	10	2	4,8	То же		4,8
Ванадий	2930,80	6	10	2	4,9	2,4	2,3	5,9
Молибден	3170,35	7	10	2	7,1	4,7	4,3	9,5
Никель	3315,66	9	10	2	9,4	Незначительно		9,4
Цинк	3345,57	7	10	2	2,5	То же		2,5

Как следует из приведенных данных, на некоторых элементах сказывается влияние третьих составляющих. Общеизвестно, что интенсивность (или почернение) спектральных линий зависит не от весовой концентрации C_i элемента в пробе, а от концентрации атомов N_i этого же элемента в плазме разряда, которые связаны соотношением $N_i = p(C_i) C_i$. Коэффициент $p(C_i)$ зависит от состава пробы и процессов, происходящих на электродах, определяющих выход вещества из пробы в плазму разряда. Поэтому при равенстве весовых концентраций элементов, не введенных в данный комплекс, между спектрами, фиксируемыми в процессе одной экспозиции, наблюдается приращение почернения.

На следующем этапе обработки результатов опыта применен корреляционный метод, с помощью которого получен ответ на вопрос: добавки каких элементов и в какой степени влияют на выход какого-то элемента из пробы в плазму разряда. Найдены парные коэффициенты корреляции между приращениями почернений невведенных элементов $\Delta S_{без\ доб}$ и приращениями почернений других элементов — введенных в данный комплекс $\Delta S_{доб}$ и невведенных $\Delta S_{без\ доб}$.

Значения парных коэффициентов корреляции r и коэффициентов надежности $\varkappa$ приведены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, на выход некоторых невведенных элементов (например, свинца, марганца и др.) из пробы в плазму разряда влияют почти все рассматриваемые элементы и введенные и невведенные в виде добавок, что свидетельствует о множественной корреляционной зависимости. Для определения кор-

Таблица 1

Первый комплекс добавок (Ti, Cr, Ni, Zn)

Без добавок	Mo		V		Mn		Ti		Cr		Ni		Zn	
	r	$\varkappa$	r	$\varkappa$	r	$\varkappa$	r	$\varkappa$	r	$\varkappa$	r	$\varkappa$	r	$\varkappa$
Pb	0,66	11,0	0,55	6,9	0,77	19,2	0,18	1,8	0,56	8,0	0,35	3,5	0,36	3,6
Mo	—	—	0,57	6,3	0,77	15,4	0,13	1,2	0,60	8,6	0,34	3,1	0,19	1,9
V	—	—	—	—	0,64	8,0	0,11	0,9	0,80	20,0	0,49	4,9	0,26	2,4
Mn	—	—	—	—	—	—	0,10	0,3	0,66	11,0	0,51	5,7	0,49	5,4

Таблица 2

Второй комплекс добавок (Pb, Mo, V, Mn)

Без добавок	Cr		Ni		Zn		Pb		Mo		V		Mn	
	r	%	r	%	r	%	r	%	r	%	r	%	r	%
Ti	0,54	7,7	0,49	7,0	0,31	3,4	0,03	0,3	—0,11	1,1	0,29	3,2	0,13	1,3
Cr	—	—	0,83	27,7	0,29	3,2	0,19	2,0	—0,05	0,5	0,46	5,7	0,26	2,9
Ni	—	—	—	—	0,25	2,8	0,25	2,8	0,11	1,1	0,47	6,1	0,25	2,8
Zn	—	—	—	—	—	—	0,13	1,3	—0,01	0,1	0,38	4,8	0,36	4,0

реляционной зависимости между двумя случайными величинами, когда действие других случайных величин исключено, вычислены частные коэффициенты корреляции и по ним составлены уравнения множественной регрессии. Рассчитаны уравнения множественной регрессии способом последовательного исключения переменных [Сивый, 1964]. После обработки получены уравнения множественной регрессии

$$\mathrm{Pb} = 0{,}04\,\mathrm{Mo} + 0{,}14\,\mathrm{V} + 0{,}88\,\mathrm{Mn} + 0{,}06\,\mathrm{Ti} + 0{,}02\,\mathrm{Cr} - 0{,}08\,\mathrm{Ni} - 0{,}06\,\mathrm{Zn} + 6{,}61,$$

$$\mathrm{Mo} = 0{,}05\,\mathrm{Pb} - 0{,}42\,\mathrm{V} + 1{,}07\,\mathrm{Mn} - 0{,}02\,\mathrm{Ti} + 0{,}82\,\mathrm{Cr} - 0{,}24\,\mathrm{Ni} - 0{,}23\,\mathrm{Zn} + 10{,}40,$$

$$\mathrm{V} = 0{,}03\,\mathrm{Pb} - 0{,}08\,\mathrm{Mo} - 0{,}10\,\mathrm{Mn} - 0{,}13\,\mathrm{Ti} + 1{,}05\,\mathrm{Cr} - 0{,}17\,\mathrm{Ni} + 0{,}11\,\mathrm{Zn} + 0{,}39,$$

$$\mathrm{Mn} = 0{,}26\,\mathrm{Pb} + 0{,}26\,\mathrm{Mo} - 0{,}15\,\mathrm{V} - 0{,}09\,\mathrm{Ti} + 0{,}26\,\mathrm{Cr} + 0{,}04\,\mathrm{Ni} + 0{,}24\,\mathrm{Zn} - 5{,}73,$$

$$\mathrm{Ti} = 0{,}20\,\mathrm{Cr} + 0{,}16\,\mathrm{Ni} + 0{,}13\,\mathrm{Zn} - 0{,}05\,\mathrm{Pb} - 0{,}11\,\mathrm{Mo} + 0{,}14\,\mathrm{V} + 0{,}22\,\mathrm{Mn} + 6{,}25,$$

$$\mathrm{Cr} = 0{,}05\,\mathrm{Ti} + 0{,}37\,\mathrm{Ni} - 0{,}39\,\mathrm{Zn} - 0{,}04\,\mathrm{Pb} - 0{,}18\,\mathrm{Mo} + 0{,}17\,\mathrm{V} + 0{,}40\,\mathrm{Mn} + 9{,}63,$$

$$\mathrm{Ni} = 0{,}16\,\mathrm{Ti} + 1{,}66\,\mathrm{Cr} + 0{,}65\,\mathrm{Zn} + 0{,}09\,\mathrm{Pb} + 0{,}28\,\mathrm{Mo} - 0{,}09\,\mathrm{V} - 0{,}72\,\mathrm{Mn} - 16{,}65,$$

$$\mathrm{Zn} = 0{,}02\,\mathrm{Ti} - 0{,}22\,\mathrm{Cr} + 0{,}08\,\mathrm{Ni} - 0{,}04\,\mathrm{Pb} - 0{,}13\,\mathrm{Mo} + 0{,}14\,\mathrm{V} + 0{,}36\,\mathrm{Mn} + 6{,}40.$$

Эти результаты интересны не только для данной работы, но и вообще при приготовлении комплексных эталонов для эмиссионного спектрального анализа, способом просыпки порошковых проб через горизонтальную дугу в струе воздуха. Основные выводы из приведенных уравнений можно сделать следующие.

1. На выход свинца из пробы в плазму разряда основное влияние оказывает добавка марганца. Однако, если добавка марганца и не введена в пробу, а введены такие элементы, как молибден, хром и цинк, то они повлияют на выход из пробы в плазму разряда марганца, а тот, в свою очередь,— на свинец. Если влияние третьих составляющих на

выход вещества из пробы в плазму разряда не будет учтено, то это повлечет за собой фиктивное изменение весовой концентрации определяемого элемента в пробе.

2. Выход молибдена из пробы в плазму разряда в первую очередь определяется добавками марганца и хрома, которые, в свою очередь, зависят от свинца, никеля и цинка.

3. Концентрация атомов ванадия в плазме разряда зависит от введения добавки хрома, на который оказывают влияние марганец, никель и цинк.

4. Марганец можно применять в комплексе только с титаном, так как на выход марганца в плазму разряда не влияют только титан и никель (однако добавка никеля повлечет за собой изменение концентрации атомов хрома в плазме разряда, а это скажется на марганце).

5. В комплексе с титаном можно применять все рассмотренные элементы.

6. Хром, никель и цинк можно применять в комплексе только с титаном, так как все остальные элементы влияют на выход хрома или марганца из пробы в плазму разряда, а те — на рассматриваемые элементы.

Итак, в принятых условиях и соотношениях концентраций, элементы, за исключением титана, влияют друг на друга.

Применение комплексных добавок для таких элементов, как титан, хром, цинк и в некоторой степени никель (см. выше), не влияет на точность определения $\sigma_т = 0$ и $\sigma_{проб} = 0$. Для объяснения этого рассмотрим внимательнее уравнения множественной регрессии этих элементов

$$Zn = \ldots - 0{,}22\,Cr + \ldots + 0{,}36\,Mn \ldots$$

Коэффициенты регрессии у элементов, играющих основную роль на выход цинка в плазму разряда, имеют противоположные знаки. Хром понижает концентрацию атомов цинка в плазме разряда, а марганец, наоборот, повышает. Хром и марганец как бы нейтрализуют действие друг друга на цинк, а следовательно, нейтрализуется и влияние всех остальных элементов, которые непосредственно на цинк не оказывают влияния, но влияют на марганец и хром. Следовательно, цинк можно применять в комплексе со всеми рассмотренными элементами при сохранении постоянства соотношения между хромом и марганцем. В случае

$$Cr = \ldots + 0{,}37\,Ni - 0{,}39\,Zn \ldots + 0{,}40\,Mn \ldots$$

никель и марганец увеличивают концентрацию атомов хрома в плазме разряда, а цинк — уменьшает. Цинк компенсирует влияние марганца и никеля на хром, но все же в недостаточной степени, что отразилось и на воспроизводимости по хрому (она хуже, чем по цинку). Значит, если ввести еще какой-нибудь элемент, уменьшающий концентрацию атомов хрома в плазме разряда, или увеличить концентрацию цинка в комплексной добавке, то можно ожидать еще большего увеличения точности анализа на хром

$$Ni = \ldots + 1{,}66\,Cr + 0{,}65\,Zn \ldots - 0{,}72\,Mn \ldots$$

И в этом случае та же картина, только разница в коэффициентах регрессии еще более резкая.

Следовательно, при достаточном количестве статистического материала влияние отдельных элементов или даже целой их группы можно нейтрализовать введением в ту же комплексную добавку допол-

нительных элементов (может быть даже и не используемых для геохимической характеристики района).

ЛИТЕРАТУРА

Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.

Сивый В. Б. Метод множественных корреляций в анализе и планировании угольных предприятий. «Техника», Киев, 1964.

Тепляков В. Г. Метод попеременного фотографирования исследуемой и эталонной проб. Мат. семинара по химич. спектральному анализу мин. сырья. Госгеолком, 1964.