Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. L, вып. 2, 1966 г.

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПО ШКАЛЕ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

Е. М. Квятковский

Для оценки точности спектрального анализа необходимо иметь в распоряжении, как обычно, несколько десятков дважды проанализированных проб. Так как при полуколичественном спектральном анализе расхождения между повторными определениями достаточно велики, а на анализ поступают, как правило, пробы с резко различными содержаниями, оценка точности анализа должна проводиться в относительных единицах.

Процесс обработки результатов повторных определений с целью оценки точности анализа по шкале вероятностей заключается в следующем. По результатам повторных определений вычисляют отношения C_1/C_2 (C_1 и C_2 — значения, полученные соответственно при первом и повторном определениях) и составляют таблицу по следующей форме:

C_1/C_2	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,4	1,7	2,0	3,0	5,0	8,0
Число случаев	1	2	5	5	9	30	21	30	10	13	7	5	3	2
% случаев	0,7	1,4	3,5	3,5	6,1	21,0	14,7	21,0	7,0	9,1	4,9	3,5	2,0	1,4
$\sum$, %	0,7	2,1	5,6	9,1	15,4	36,4	51,1	72,1	79,1	88,2	93,1	96,6	98,6	100

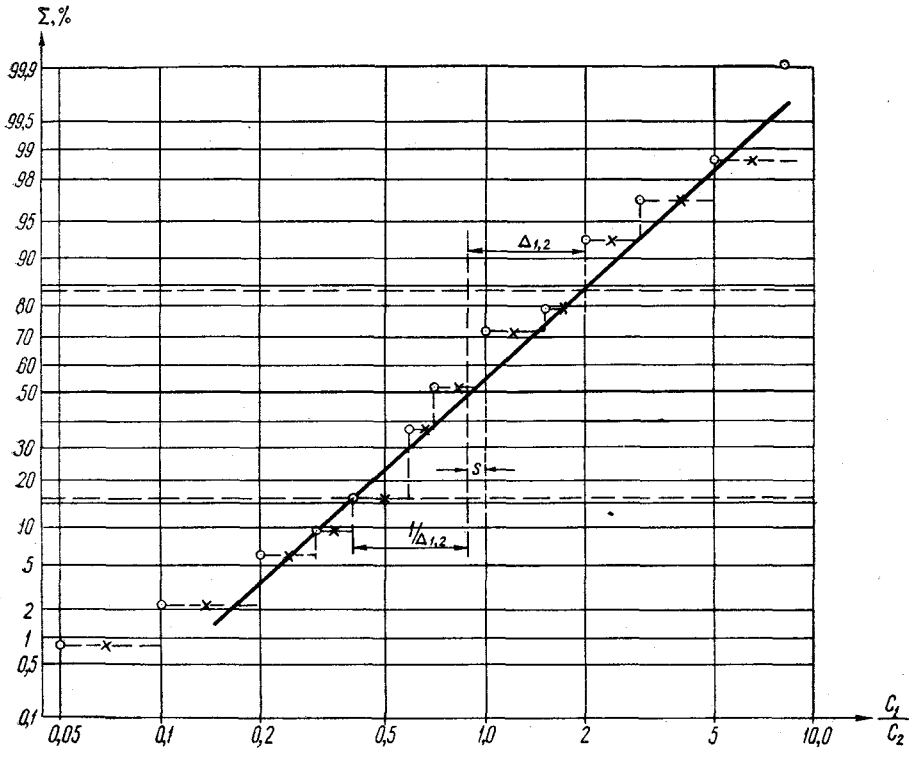
Эти данные получены при двухкратном анализе на олово 143 бороздовых проб из керна скважин. Содержание олова в пробах 0,03—5%. За C_1 приняты значения, полученные при спектральном анализе проб, за C_2 — данные химического анализа.

По данным Σ, по шкале вероятностей построена накопительная кривая (см. рисунок). Как известно [Тархов, 1958], вероятностный масштаб по оси ординат составлен таким образом, что при нормальном или логарифмически-нормальном распределении график накопления частот имеет вид прямой. Это значительно упрощает последующую обработку по сравнению с построением вариационных кривых [Квятковский, 1952].

При нормальном распределении график строится по горизонтальной оси в простом масштабе, при логарифмически-нормальном распределении — в логарифмическом масштабе. Как видно на рисунке, накопительная кривая, построенная в логарифмическом масштабе по горизонтальной оси, достаточно хорошо совпадает с прямой. Это свидетельствует о том, что распределение ошибок при полуколичественном спектральном анализе в первом приближении подчиняется логарифмически-нормальному закону. Отметим, что осредняющая прямая должна проводиться через точки, смещенные вправо на половину интервала суммирования (см. рисунок).

При отсутствии систематического расхождения между результатами первого и второго анализов график должен пройти через точку $C_1/C_2 = 1$, лежащую на линии $\Sigma = 50\%$. Если же точка пересечения графика на-

копления частот с линией $\Sigma = 50\%$ смещена в ту или другую сторону от единицы, то это свидетельствует о наличии систематических расхождений. Величина $s = 0{,}9$ на графике свидетельствует о систематическом занижении результатов спектрального анализа C_1 примерно на 10% по сравнению с данными химического анализа C_2.



Накопление частот случайных расхождений между повторными анализами проб. $s = 0{,}9$; $\Delta_{1,2} = 2{,}2$; $\Delta_1 = 1{,}73$.

Наклон графика накопления частот определяется величиной случайных ошибок, допущенных как при первом, так и при втором анализах. Случайные расхождения между C_1 и C_2 характеризуются вероятностью 0,68. Это соответствует стандартному (среднеквадратичному) отклонению и может быть легко снято с графика накопления частот (см. рисунок). С учетом систематического расхождения s, значения стандартных отклонений равны

$$\sigma_{\lg \frac{C_1}{C_2}} = \pm 0{,}350$$

или

$$\Delta_{1,2} = 2{,}2 \quad \text{и} \quad \frac{1}{\Delta_{1,2}} = 0{,}45,$$

т. е. случайные расхождения между первым и вторым анализами с вероятностью 0,68 не выходят за пределы неравенства

$$2{,}2 \geqslant \frac{C_1}{C_2} \geqslant 0{,}45.$$

Если принять данные химического анализа за истинные, то случайные расхождения целиком определятся ошибкой спектрального анализа. Если считать, что результаты первого и второго анализов равноценны по

точности определения, то стандартная ошибка отдельного определения будет связана со стандартным отклонением между повторными определениями равенством

$$\sigma_{\lg \frac{C_1}{C_2}} = \sqrt{\sigma^2_{\lg \frac{C_1}{C_{ист}}} + \sigma^2_{\lg \frac{C_2}{C_{ист}}}} = \sqrt{2}\ \sigma_{\lg \frac{C_1}{C_{ист}}} \qquad (2)$$

или

$$\sigma_{\lg \frac{C_1}{C_{ист}}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\ \sigma_{\lg \frac{C_1}{C_2}}.$$

Переходя к антилогарифмам, можно записать

$$\Delta_1 = \Delta_{1,2}^{0,7}. \qquad (3)$$

Иначе говоря, случайные отклонения отдельного определения от истинного значения измеряемой величины с вероятностью 0,68 лежат в пределах неравенства

$$\Delta_1 \geqslant \frac{C_1}{C_{ист}} \geqslant \frac{1}{\Delta_1} \qquad (4)$$

или, для рассматриваемого случая

$$1{,}73 \geqslant \frac{C_1}{C_{ист}} \geqslant 0{,}57,$$

т. е. истинное значение измеряемой величины с вероятностью 0,68 лежит в интервале

$$1{,}73\, C_{набл} \geqslant C_{ист} \geqslant 0{,}57\, C_{набл}. \qquad (5)$$

Естественно, что оценка точности спектрального анализа по рассмотренной выше схеме, как впрочем и другими способами, возможна лишь при определении содержаний выше порога чувствительности анализа. Учитывая специфику поисковых геохимических исследований (главным образом массовость анализов и низкие фоновые содержания многих элементов), за пороговую чувствительность следует принять такое минимальное содержание в пробах, которое фиксируется при многократных повторных анализах в 50% случаях. При этом в подсчет ошибки должны включаться все пробы, в которых зафиксированы содержания и при первом, и при втором анализах. Все пробы, в которых при первом или втором анализах зафиксированы нулевые содержания, из подсчета ошибок исключаются, однако они могут и должны быть использованы для оценки реально достигнутого порога чувствительности анализа и воспроизводимости анализа вблизи порога чувствительности, т. е. при содержаниях

$$C_{пробы} \leqslant C_{чув.\ анализа}\, \Delta_1^3. \qquad (6)$$

Допустим, порог чувствительности анализа равен 0,001%, а $\Delta_1 = 1{,}73$. Тогда, с вероятностью 0,99, пробы с содержанием

$$C_{пробы} \geqslant 0{,}001 \cdot 1{,}73^3, \qquad (7)$$

т. е. $C_{пробы} \geqslant 0{,}005\%$ не должны давать при повторных анализах нулевых содержаний, и все они могут быть использованы при подсчете ошибок. Пробы же с содержанием менее 0,005% могут при повторных анализах давать и нулевые содержания, причем, чем меньше содержание элемента в пробе, тем, естественно, больше вероятность получить при анализе нулевое содержание.

Такой способ оценки точности полуколичественного спектрального анализа по шкале вероятностей опробирован на достаточно большом материале в спектральной лаборатории кафедры геохимических и радиоактивных методов разведки Ленинградского горного института. По сравне-

нию с рекомендуемыми в инструкциях [1957] и руководствах [Зайдель и др., 1960] способами оценки точности полуколичественного спектрального анализа предложенный способ характеризуется простотой обработки, наглядностью результатов, возможностью оценки и исключения из дальнейших расчетов систематической ошибки, а также, что, пожалуй, наиболее важно — возможностью установления до вычисления ошибок соответствия их распределения нормальному или логарифмически-нормальному закону.

Судя по опыту работ многих спектральных лабораторий, ведущих анализ поисковых литохимических проб, качество анализа может быть признано удовлетворительным, если для 80% повторно проанализированных проб с содержаниями, превышающими порог чувствительности, расхождения между повторными определениями не превышают трехкратных. Для равноточных анализов в этом случае стандартное расхождение между повторными определениями не должно превышать $\Delta_{1,2} \leqslant 2{,}4$, а стандартная ошибка каждого определения $\Delta_1 \leqslant 1{,}84$.

ЛИТЕРАТУРА

Зайдель А. Н. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Физматгиз, 1960.

Инструкция по металлометрической съемке. Госгеолтехиздат, 1957.

Квятковский Е. М. Полевая точность геофизических наблюдений. Зап. ЛГИ, т. 26, вып. 2, 1952.

Тархов А. Г. О статистической обработке результатов массовых определений физических свойств образцов горных пород. Прикл. геофизика, вып. 2, 1958.