Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института, т. XXX, вып. 2, 1955

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПРИ ПОЛНОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД

В. В. Хохлов

Спектр, испускаемый атомом какого-либо элемента, является характерным только для данного элемента. После установления этого факта еще в середине прошлого столетия началось развитие спектрального анализа. Уже тогда было установлено, что спектр полностью характеризует каждый элемент и является такой же фундаментальной характеристикой элемента, как, например, его атомный вес.

В настоящее время «методика спектрального анализа опирается на принципиально правильные основы и располагает рядом теоретически осмысленных и практически хорошо изученных приемов» [1, 2].

Спектральный анализ — объективный и производительный метод — позволяет установить химический состав исследуемой пробы (причем для анализа требуется очень небольшое количество вещества). Большинство элементов, если их содержание составляет тысячные доли процента, определяется данным методом. Эти основные достоинства спектрального анализа обусловливают его прогрессивное развитие и широкое применение в промышленности, науке и технике.

В настоящее время качественный и количественный спектральный анализы внедряются в геологоразведочное дело при поисках и разведке разнообразных ископаемых с целью исследования вещественного состава вмещающих пород, зон оруденения, минералов и руд, изучения распределения редких и рассеянных элементов в различных типах изверженных и осадочных горных пород, а также и для решения других аналитических задач. Особого внимания заслуживает полный спектральный анализ, которым одновременно можно определять несколько десятков химических элементов по спектрограмме, полученной испарением навески в 30—40 *мг* исследуемой пробы в электрической дуге между угольными электродами (исследуемое вещество помещается в углубление нижнего электрода). Полный спектральный анализ на 40—50 элементов при ориентировочном количественном определении их содержания с помощью ступенчатого ослабления спектральных линий для исследования горных пород и минералов впервые применен М. М. Клером и успешно используется в ряде геологических организаций и экспедиций [3, 4].

Универсальность и ценность этого метода исследования определяются скоростью и возможностью определения большого числа химических элементов и их содержания без применения сложной вспомогатель-

ной аппаратуры. При этом метод базируется на простых и доступных приемах спектрального анализа.

В спектральном анализе количественное определение связано с оценкой интенсивности спектральных линий исследуемых элементов.

В методе ослабления линий с помощью логарифмического сектора или фильтра применяется визуальное определение интенсивности спектральных линий. По спектрограмме пробы определяется, через сколько ступеней ослабителя проникает интересующая нас спектральная линия. Это устанавливается счетом числа ступеней вдоль линии, на которых она еще видна. При любой методике количественного спектрального определения всегда требуется наличие эталонных проб с достоверным содержанием исследуемых элементов. В применяемом методе количественное определение выполняется по графикам зависимости числа ступеней аналитической линии элемента от его концентрации в эталонных пробах. Такие градуировочные графики могут быть получены для разных элементов [4].

Состав исследуемых проб и эталонов должен быть максимально близким. Чем лучше выдержаны эти условия, тем точнее количественные спектральные определения [1, 5, 7]. Отклонение основного состава пробы от эталонных образцов может в каких-то пределах изменить правильную количественную оценку примесей. Исследуемые пробы пород, руд и минералов в конкретных условиях могут обладать исключительным разнообразием по составу, в некоторых случаях даже в пределах одного района. Градуировочные графики не всегда могут учесть неоднородность или изменение состава таких образцов. При этом, видимо, влияние этих несоответствий будет неодинаковым для различных элементов. С учетом этих обстоятельств определяемые по графикам значения концентраций даются в каких-то пределах. В общем случае этот предел составляет порядок определяемых величин: 0,001—0,01; 0,01—0,1 и т. д. Однако в геологической практике, наряду с ориентировочной количественной характеристикой всех исследуемых элементов в пробах бывает необходимо более точно знать содержание некоторых элементов, например, если эти элементы составляют объект поисков или разведки.

В связи с этим нами выполнен ряд экспериментов, которые позволили оценить возможности указанного выше метода и на примере никеля и кобальта показать более высокую точность упрощенных и быстрых количественных определений элементов в тех же пробах.

Как было указано, для количественной оценки определяемых элементов необходимо составление эталонов, соответствующих по составу исследуемым пробам. Нарушение этого условия является одним из источников ошибок при количественном анализе [5].

Никель и кобальт входят в состав минералов, которые отчасти характеризуются совместным образованием и генетической связью с интрузивами основных и ультраосновных горных пород, т. е. данные элементы связаны с этими породами, часто в них присутствуют в тех или иных количествах [6, 11]. Поэтому не всегда можно подобрать такую основную или ультраосновную породу, в которой не присутствовали бы в малых количествах эти элементы, т. е. не представляется возможным составление эталонов на никель и кобальт путем подбора так называемой «пустой породы» из типичных образцов и введения в эти образцы естественных минералов, характерных для этого типа пород (как это можно сделать для некоторых других элементов, например введение молибденита в гранит).

Представляется возможным получение эталонов никеля и кобальта путем подбора образцов, соответствующих по составу основным поро-

дам, где имеются различные концентрации (минимальные и значительные) никеля и кобальта, установленные достоверно, например, неоднократным химическим анализом. Эти пробы можно использовать в качестве эталонных. Промежуточные же концентрации, необходимые для построения градуировочных графиков, можно получить путем тщательного перемешивания навесок этих проб, взятых в определенных количественных соотношениях, и дополнительным введением соединений никеля и кобальта. На рис. 1 и 2 приведены градуировочные графики для определения никеля и кобальта в пробах с габбро-диоритовой основой (табл. 1). Минимальные содержания никеля и кобальта в этих эталонах установлены четырехкратным химическим анализом К. А. Баклановой и В. М. Ковязиной (ВСЕГЕИ). Аналогичные определения выполнены для перидотита и серпентинита.

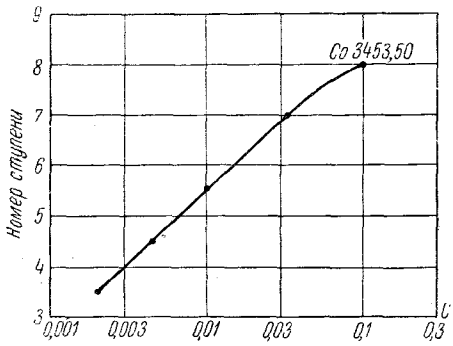


Рис. 1. График для определения содержания кобальта в основных породах

На графиках видно, что существует линейная зависимость между появлением ступеней спектральной линии и логарифмом концентрации элемента (рис. 1, 2). Для линий разной чувствительности прямолинейность графика сохраняется до определенных пределов концентраций. Прямолинейным участком (рис. 1) для определения никеля по линии

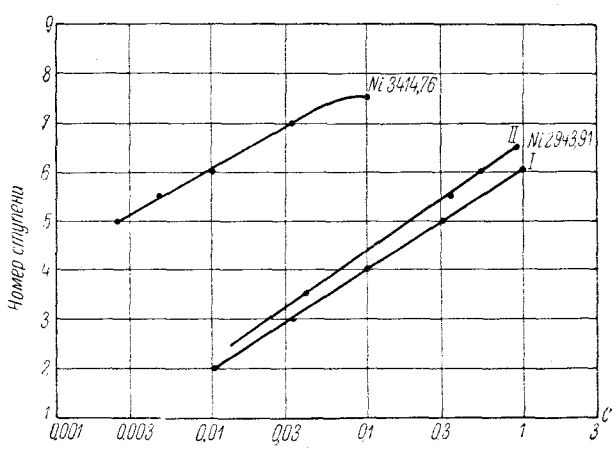


Рис. 2. График для определения содержания никеля в основных породах:

I — для линии 2943,91 Å по эталонным концентрациям; *II* — для линии 2943,91 Å по данным химического анализа проб (учет систематической ошибки)

3414,76 Å можно пользоваться, если число ступеней этой линии не превышает семи, т. е. до 0,03%; для линии 2943,91 Å шесть ступеней соответствуют 1%.[1] Пользуясь прямолинейной частью графика, по снятой

[1] Слабое начертание видимой спектральной линии принято за половину ступеньки. Например, почернение можно оценить как 5,5. Это деление, видимо, может быть и более дробным [3, 4].

Таблица 1*

Никель			Кобальт	
Концентрация, %	Число ступеней		Концентрация, %	Число ступеней
	3414,76 Å	2943,91 Å		3453,50 Å
0,0025	5,0	—	0,0020	3,5
0,0046	5,5	2	0,0045	4,5
0,0105	6,0	2	0,0105	5,5
0,0330	7,0	3	0,0330	7,0
0,1020	7,5	4	0,1020	8,0
0,3040	8,0	5	0,3030	8,0
1,0030	8,0	6	1,0020	9,0

* Пластинка № 4, 1953 г. Эталоны никеля и кобальта на габбро-диоритовой основе.

спектрограмме определением числа ступеней линии анализируемого элемента устанавливаем его содержание в пробе.

Определение содержания никеля и кобальта этим методом, равно как и другими методами, производится с некоторой погрешностью [7, 8]. При анализе горных пород, руд и минералов источников погрешностей особенно много. Часть их возникает еще до проведения анализа при подготовке порошковых проб: неравномерное распределение отдельных минералов (может быть недостаточное размельчение и перемешивание), возможность заражения пробы при ее измельчении. В ходе анализа источником ошибок может быть неравномерное испарение пробы в дуге, неоднородность фотоматериалов, отклонение от условий обработки фотопластинки, несоответствие состава эталонов и проб. Эти погрешности накладываются одна на другую и в конечном результате составляют ошибку метода. При анализе погрешности рассматривают два ряда ошибок: 1) систематические ошибки, действующие в какую-либо одну сторону; 2) случайные ошибки, действующие в разных направлениях и зависящие от разных неучтенных причин [1, 7]. При определении никеля и кобальта (это относится также и к другим элементам) мы стремились парализовать действие систематической ошибки приближением состава проб и эталонов.

В. К. Прокофьев, в связи с двоякой природой ошибок, понятие о точности анализа составляет из двух определений — правильности и воспроизводимости анализа. Под правильностью анализа понимается соответствие результата определения действительному содержанию, под воспроизводимостью — повторяемость результатов определения одного и того же сбразца [7].

Зная размеры ошибок, свойственных применяемому методу, можно судить о точности метода и правильности полученного результата. Однако, говоря о точности метода, нельзя характеризовать его размерами отдельных отклонений от действительного результата. Если сравнивать два метода, один из которых более, а другой менее точен, то оба метода при многократно повторяемых измерениях неизбежно дадут как малые, так и большие ошибки единичных измерений. Более точным методом считается тот, при котором большие ошибки будут реже, т. е. характеристикой метода измерений является не абсолютная величина возможных ошибок, а частота ошибок той или иной величины [1].

Практика анализа различных горных пород и минералов показывает, что одни пробы (в зависимости от состава) испаряются в дуге спокойно, другие, наоборот, испаряются бурно, разбрызгиваются, нарушая при этом постоянство режима дуги, что влияет на интенсивность спектральных линий и, следовательно, на количественную характеристику определяемых элементов.

В частности, установлено, что породы кислого состава испаряются в дуге достаточно равномерно, но чем ближе пробы по составу к основным и ультраосновным породам, тем хуже равномерность испарения навески в дуге. Это один из факторов, который связан с воспроизводимостью результата количественного анализа. Возникает необходимость выяснения воспроизводимости применяемого метода в связи с определением возможности количественной оценки обнаруженных элементов. С этой целью первоначально было выполнено 74 анализа одного и того же образца перидотита, содержавшего никель, кобальт и хром. При этом предполагалось, что в породах более кислого состава воспроизводимость будет лучше.

При выполнении этих анализов приняты обычные условия для рядовых полных спектральных анализов: спектрограф ИСП-22 (№ 510054); в качестве ослабителя спектральных линий — вращающийся перед щелью спектрографа девятиступенчатый логарифмический сектор с максимальным ослаблением в 1000 раз (т. е. три порядка); дуга переменного тока; сила тока в первую минуту 10 *а*, затем (3—5 мин.) до полного испарения навески — 20 *а*; угли спектральные диаметром 6 *мм*; диаметр канала нижнего электрода 3 *мм*, глубина 4 *мм*; верхний электрод заточен на конус; фотопластинки диапозитивные, чувствительностью 0,5 единиц ГОСТа (эмульсия № 972, 1953 г.); проявитель метологидрохиноновый, стандартный № 1; время проявления 4 мин. при 23°. Содержание никеля и кобальта (попутно и хрома) определялось числом ступеней по градуировочному графику.

Полученные данные 74 определений позволяют произвести подсчет средней квадратичной (стандартной) ошибки σ, которая является характеристикой нормального (закон Гаусса) распределения ошибок

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{n-1}},$$

где n — число измерений;

ε — отклонения результатов отдельных измерений от их среднего арифметического [10].

Определяемую погрешность лучше выражать через относительную ошибку в процентах [1, 9]. Так, для никеля средняя квадратичная ошибка по линии 3414,76 Å составляет 38%; по линии 2943,91 Å — 48%; для кобальта по линии 3453,50 Å — 36%, аналогично для хрома по линии 2663,42 Å — также 36%. Подобный подсчет для перидотита по 132 измерениям выполнен. З. Г. Тимониной, Е. Я. Смирновой, Л. И. Денисенко (ВСЕГЕИ). Полученные значения близки к приведенным величинам.

Как указано выше, стабильность испарения проб в дуге увеличивается с приближением их состава к составу кислых пород. Это обстоятельство наглядно подтверждается полученной воспроизводимостью определения никеля и кобальта в габбро-диорите. Средняя квадратичная ошибка для никеля в этом случае по линии 2943,91 Å составляет около 25%, вычисленная из 104 определений, соответственно для кобальта по

линии 3453,50 Å эта величина выражается 26%. Аналогичная воспроизводимость по числу ступеней получается и для хрома. Подсчитанная средняя квадратичная ошибка при многократных анализах в разных образцах показывает, что воспроизводимость определения никеля и кобальта в габбро-диорите в полтора раза выше, чем в перидотите. Для определения содержания анализируемых элементов в габбро-диорите использованы градуировочные графики (рис. 1, 2) и данные табл. 1. В качестве анализируемой пробы взят тот же образец габбро-диорита, что и для эталонов, но с добавлением никеля до 0,1% и кобальта до 0,01% (окислов этих элементов). Подавляющее число определений подтверждают введенные концентрации никеля и кобальта. Число отдельных отклонений меньше, чем при многократных определениях в перидотите. Часть из них вызвана выбросом некоторого количества навески из канала нижнего электрода. Этот выброс иногда удается заметить по бурному кипению пробы в дуге и преждевременному испарению навески из электрода. Для габбро-диорита, например, полное испарение навески (при указанных выше условиях) составляет 4 мин. Испарение за 2,5—3 мин. занижает результат.

Для подсчета средней квадратичной ошибки при многократном анализе в перидотите в качестве сравниваемой концентрации взято среднее значение всех определений [7, 10]. При многократном анализе в габбро-диорите сравнивалась введенная концентрация. Подсчет относительно среднего содержания практически дал те же результаты.

Зная величину средней квадратичной или стандартной ошибки, получаем полную характеристику рассматриваемого метода измерения концентраций. По стандартной ошибке с помощью графика или соответствующих таблиц можно вычислить, как часто будут встречаться в данном методе ошибки той или иной величины. При таких вычислениях ошибку выражают в долях стандартной ошибки. Подобный расчет приведен в табл. 2 [1, 7].

Гауссовское распределение ошибок подтверждается практикой количественного спектрального анализа [1, 8]. Число измерений с большими ошибками чрезвычайно быстро уменьшается. Пользуясь табл. 2 и величиной стандартной ошибки, характеризующей воспроизводимость упрощенных количественных определений никеля и кобальта в перидотите, устанавливаем, что ошибка более 76% (двойной стандартной ошибки) для никеля по линии 3414,76 А и для кобальта 72% по линии 3453,50 Å из 74 определений будет встречаться не более четырех раз. Аналогично, в габбро-диорите ошибка больше 50% для никеля и кобальта из 104 определений может появиться не более пяти раз. Ошибка же больше 75% определяемой величины из 104 определений не встретится более одного раза.

Таблица 2

Ошибка ε (в долях σ)	Число измерений, обладающих ошибкой большей, чем ε (в процентах от общего числа измерений)
0,67	50,00
1,00	31,70
1,41	15,70
2,00	4,50
2,58	1,00
3,00	0,270
4,00	0,006

Это соответствует и полученным данным по определению воспроизводимости. Как видно, величина стандартной ошибки σ является удобной характеристикой методики.

В практике часто пользуются понятием вероятной ошибки, которая составляет 0,67 σ, и понятием средней арифметической ошибки, составляющей 0,8 σ. Приведенные соотношения позволяют выражать погрешность любой из этих ошибок. Полученная характеристика воспроизводимости определения никеля и кобальта соответственно может быть выражена через величины, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Анализируемый образец	Элемент	Число измерений	Среднеквадратичная ошибка, %	Вероятная ошибка, %	Средняя арифметическая ошибка, %
Перидотит	Никель	74	38	±25,4	30,4
	Кобальт	74	36	±24,1	28,8
Габбро-диорит	Никель	104	25	±16,7	20,0
	Кобальт	104	26	±17,4	20,8

При сопоставлении двух методов наиболее просто для разных интервалов концентраций определяется средняя арифметическая ошибка в процентах, поэтому, сопоставляя результаты спектрального и химического анализов, подобно характеристике точности полевых геофизических измерений, будем оценивать относительную погрешность средней арифметической ошибкой [9].

Характеристика метода величиной стандартной ошибки (это относится также к вероятной и средней арифметической ошибке) имеет практическую ценность, когда величина σ определена на основании многих десятков измерений. При малом числе измерений (один-два десятка) величина σ может быть неустойчивой и иметь случайный характер. Для получения правильной величины ошибок число измерений должно составлять не менее 50 [1, 7]. Выполненные вычисления средней квадратичной ошибки определения никеля и кобальта в габбро-диорите по 60 и по 104 определениям дают практически одинаковый результат.[1]

Воспроизводимость анализа оценивает величину случайных ошибок метода, но не учитывает возможных ошибок, связанных с вероятным несоответствием состава исследуемых и эталонных проб.

В процессе анализа по внешнему виду спектрограммы пробы можно установить простым сравнением интенсивности линий примерное соотношение кремния, магния, алюминия, железа, т. е. по спектрограмме нетрудно грубо разделять по составу кислые, средние, основные и ультраосновные породы. В зависимости от этого использовать при анализе эталоны, близкие по основе, генетически характерные для определяемых

[1] Часть спектрограмм снята З. Г. Фраткиным.

элементов, и тем значительно устранить несоответствие состава проб и эталонов.

Сопоставленные эталоны никеля и кобальта на габбро-диорите, перидотите и серпентините имеют разные количественные соотношения основных элементов. Полным химическим анализом установлено следующее содержание этих элементов в образцах пород (в процентах).

Элемент	Габбро-диорит	Перидотит	Серпентинит
Кремний	25,0	19,7	19,3
Алюминий	8,7	2,0	0,1
Железо	5,4	9,4	5,4
Магний	3,0	14,0	23,0

По интенсивности спектральных линий магния, кремния и алюминия спектрограммы этих групп эталонов легко разделяются простым сравнением. На рис. 3 приведены фотографии участка спектрограммы гранита (для сравнения), габбро-диорита, перидотита и серпентинита, где наглядно показано различное соотношение интенсивности линий магния 2852,13 Å и кремния 2881,58 Å.

Различный состав этих групп эталонов оказывает влияние на интенсивность спектральных линий никеля и кобальта. В табл. 4 показана интенсивность (число ступеней) аналитической линии для соответствующей концентрации элемента (по химическим данным) в разных породах.

Таблица 4

Число ступеней	Габбро-диорит	Перидотит	Серпентинит
Линия никеля 2943,91 Å	Содержание никеля		
4,0	0,102	0,06	—
4,5	0,180	0,16	0,15; 0,23
5,5	0,500	0,36	0,44; 1,14
Линия кобальта 3453,50 Å	Содержание кобальта		
5,0	0,0070	—	0,008
5,5	0,0105	—	0,018
6,0	0,0220	—	0,038

Разница в составе указанных проб оказывает влияние, но не в такой значительной степени, чтобы по оценке интенсивности аналитических линий резко изменить количественную характеристику никеля и кобальта в габбро-диорите, перидотите и серпентините. Если при оценке содержания никеля и кобальта в перидотите и серпентините пользоваться градуировочным графиком, составленным по эталонным пробам с габбро-диоритовой основой, то определяемые концентрации по соответствующей интенсивности будут иметь практически небольшую погрешность (относительно результата химического анализа).

По спектрограммам проб, полученных с применением логарифмического сектора (ослабителя), можно ориентировочно судить об основном составе исследуемой пробы и сравнивать ее при выполнении анализа с той или иной группой эталонов.

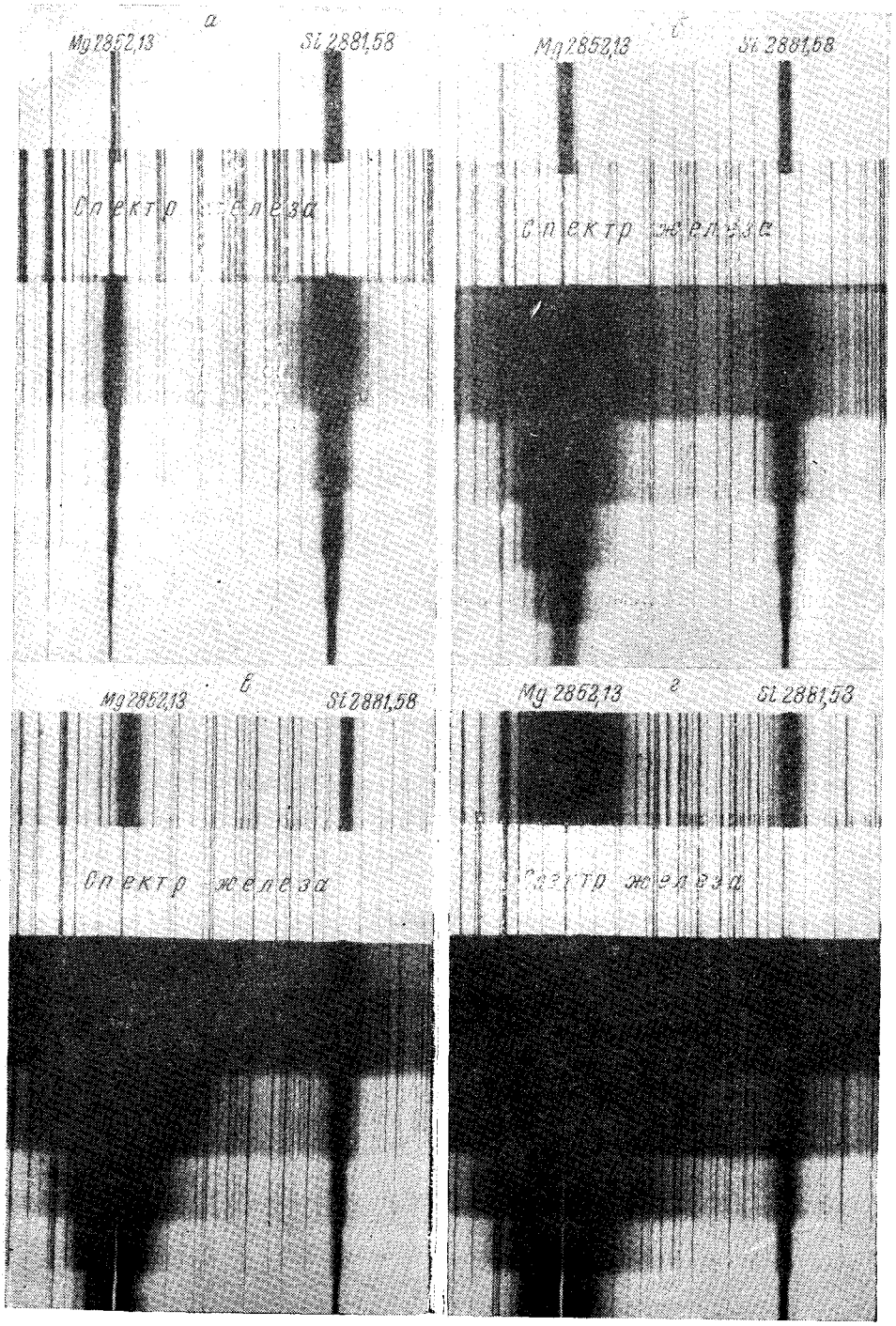


Рис. 3. Часть спектрограммы с линиями магния и кремния:
а — гранита; *б* — габбро-диорита; *в* — перидотита; *г* — серпентинита

Возможное некоторое несоответствие в составе основы не вносит большой погрешности в определение содержания (никеля и кобальта). Изложенное выше соответствует серии выполненных анализов, где определяемые содержания никеля и кобальта характеризуются сопоставлением с результатами химического анализа. В табл. 5 показано такое сравнение результатов 55 определений кобальта по линии 3453,50 Å в 22 пробах. По общему виду спектрограммы этих проб близки к составу эталонов с габбро-диоритовой основой, однако в них заметно несколько большее содержание магния и железа. [1]

Кроме содержания никеля и кобальта, другой характеристики проб не было дано.

Выполнение анализов произведено в разное время на разных пластинках, но на одном сорте эмульсии. Эти анализы производились как обычные рядовые полные спектральные анализы на 40—50 элементов. Каждое определение пробы выполнено из отдельного пакетика (повторно анализировать дубликаты проб). Количественная оценка кобальта произведена по градуировочному графику (рис. 1). По числу ступенек линии кобальта 3453,50 Å содержание снималось непосредственно с графика (слабое начертание последней ступеньки считалось половиной ступеньки). По полученным результатам подсчитана относительная ошибка спектрального и химического определений (учет ошибки химического анализа не производился). По данным табл. 5 средняя арифметическая ошибка спектрального определения по отношению к данным химического анализа составляет 35,1%. Найденные концентрации, определение которых возможно по чувствительной линии кобальта 3453,50 Å входят в интервал от 0,001 до 0,04% (рис. 1).

Аналогичные определения в тех же пробах, но для более высоких концентраций (порядка одного процента), выполнены для никеля. Определение никеля и кобальта в пробе выполнялось по одной спектрограмме, содержание никеля также снималось с графика (рис. 2, кривая *I*) по интенсивности спектральной линии 2943,91 Å (*табл.* 6). По данным определения никеля, как и кобальта, подсчитана относительная ошибка каждого определения по отношению к химическому анализу. Средняя арифметическая ошибка составляет 70,8%. При этом из 55 определений никеля 49 значений отличаются от химического результата в большую сторону (табл. 6, графы 4, 7). Такое отклонение большинства определений свидетельствует о наличии систематической ошибки спектрального метода.

Как указывалось, систематическая ошибка может быть обусловлена влиянием несоответствия состава проб и эталонов. В нашем случае только в первом приближении исследуемые образцы сравниваются с эталонными пробами на габбро-диоритовой основе. При подробном изучении спектрограммы исследуемых проб, кроме заметного увеличения магния и железа, выявляется присутствие примесей, которых нет или мало в эталоне. Например, в пробах в значительных содержаниях присутствует медь, а в эталоне практически отсутствует. Кроме того, точно неизвестно, в каком соединении в исследуемых пробах присутствует никель. Можно полагать, что это влияние меньше сказывается на определении малых концентраций кобальта (табл. 5) и увеличивается для значительных содержаний никеля (десятые, единицы процента, табл. 6).

Выявление систематической ошибки при сопоставлении результатов спектрального и химического анализов дает возможность произвести

[1] Пробы с химическим анализом на никель и кобальт заимствованы из спектральной лаборатории аэрогеологической экспедиции.

Таблица 5

№ определения кобальта	Спектральный анализ			Химический анализ, %	Ошибки определения	
	Пластинка	Число ступеней	Содержание, %		Δ	Δ, %
1	108	6,5	0,0220	0,037	—0,0150	40,5
2		5,0	0,0070	0,010	—0,0030	30.0
3		6,5	0,0220	0,020	+0,0020	10,0
4		7,0	0,0330	0,024	0,0090	37,5
5		6,5	0,0220	0,047	—0,0250	53,2
6	109	7,0	0,0330	0,037	—0,0040	10,8
7		4,5	0,0044	0,002	+0,0024	120,0
8		6,5	0,0220	0,013	+0,0090	70,0
9		6,0	0,0150	0,012	+0,0030	25,0
10		6,0	0,0150	0,018	—0,0030	17,0
11		7,0	0,0330	0,035	—0,0020	5,7
12		7,0	0,0330	0,070	—0,0370	50,3
13	103	5,0	0,0070	0,008	—0,0010	12,5
14		5,5	0,0100	0,008	+0,0020	25,0
15		6,0	0,0150	0,012	+0,0030	25,0
16		5,0	0,0070	0,018	—0,0110	61,0
17		6,0	0,0150	0,015	0,0000	0,0
18		6,5	0,0220	0,024	—0,0020	8,3
19		8,0	0,1000	0,170	—0,0700	41,0
20		6,0	0,0150	0,035	—0,0200	57,1
21	107	7,0	0,0330	0,020	+0,0130	65,0
22		5,0	0,007	0,008	—0,001	12,5
23		6,0	0,015	0,013	+0,002	15,5
24		6,0	0,015	0,010	+0,005	50,0
25		6,5	0,022	0,022	0,000	0,0
26		5,5	0,010	0,018	—0,008	44,4
27		7,0	0,033	0,047	+0,014	30,0
28		6,0	0,015	0,008	+0,007	87,5
29	106	4,0	0,003	0,002	+0,001	50,0
30		7,0	0,033	0,037	—0,004	10,8
31		6,0	0,015	0,009	+0,006	66,6
32		8,0	0,100	0,068	+0,032	47,1
33		7,0	0,033	0,035	—0,002	6,0
34		7,5	0,060	0,070	—0,010	14,3
35		6,5	0,022	0,015	+0,007	46,6
36	105	5,5	0,010	0,010	0,000	0,0
37		6,0	0,015	0,012	+0,003	25,0
38		7,5	0,060	0,047	+0,013	27,7
39		6,0	0,015	0,013	+0,002	15,4
40		7,0	0,033	0,035	—0,002	6,0
41		6,5	0,022	0,024	—0,002	8,3
42		5,5	0,010	0,010	0,000	0,0
43	104	7,0	0,033	0,035	—0,002	6,0
44		7,0	0,033	0,070	—0,037	50,3
45		6,5	0,022	0,015	+0,007	46,6
46		6,0	0,015	0,008	+0,007	87,5
47		6,0	0,015	0,018	—0,003	16,8
48		6,5	0,022	0,022	0,000	0,0
49		6,5	0,022	0,020	+0,002	10,0
50	49*x*	5,0	0,007	0,008	+0,001	12,5
51		6,0	0,015	0,010	+0,005	50,0
52		5,0	0,007	0,002	+0,005	250,0
53		6,5	0,022	0,018	+0,004	22,2
54	119	3,5	0,002	0,002	0,000	0,0
55		4,0	0,003	0,002	+0,001	50,0
Средняя арифметическая ошибка						35,1 %

Таблица 6

№ определений п/п	Спектральный анализ				Химический анализ, %	Ошибки определения			
	Пластинка	Число ступеней	Без учета систематической ошибки, %	С учетом систематической ошибки, %		без учета систематической ошибки		с учетом систематической ошибки	
						Δ	Δ, %	Δ	Δ, %
1	108	6,0	1,000	0,550	0,75	+0,250	33,3	−0,200	26,7
2		3,0	0,033	0,025	0,04	−0,007	17,5	−0,015	37,5
3		5,0	0,300	0,200	0,10	+0,200	200,0	+0,100	100,0
4		6,0	1,000	0,550	0,29	+0,710	244,0	+0,260	89,7
5		6,0	1,000	0,550	0,41	+0,590	144,0	+0,140	34,2
6		6,0	1,000	0,550	0,51	+0,490	96,2	+0,040	7,8
7	109	6,0	1,000	0,550	0,75	+0,250	33,3	−0,200	26,7
8		3,0	0,033	0,025	0,03	+0,003	10,0	−0,005	16,6
9		5,5	0,500	0,330	0,27	+0,230	85,3	+0,060	22,2
10		5,0	0,300	0,200	0,27	+0,030	11,1	−0,070	25,9
11		5,0	0,300	0,200	0,26	+0,040	15,4	−0,060	23,1
12		6,5	1,500	0,900	0,90	+0,600	66,7	0,000	0,0
13		6,0	1,000	0,550	1,49	−0,490	32,8	−0,940	63,0
14	103	3,0	0,033	0,025	0,04	−0,007	17,5	−0,015	37,5
15		3,5	0,056	0,040	0,04	+0,016	40,0	0,000	0,0
16		5,0	0,300	0,200	0,27	+0,030	11,1	−0,070	25,9
17		5,0	0,300	0,200	0,26	+0,040	15,4	−0,060	23,1
18		5,5	0,500	0,330	0,35	+0,150	42,8	−0,020	5,8
19		6,0	1,000	0,550	0,41	+0,590	144,0	+0,140	34,2
20		5,5	0,500	0,330	0,70	−0,200	28,6	−0,370	52,8
21	107	6,0	1,000	0,550	0,29	+0,710	244,0	+0,260	89,7
22		3,5	0,056	0,040	0,04	+0,016	40,0	0,000	0,0
23		5,5	0,500	0,330	0,27	+0,230	85,3	+0,060	22,2
24		4,0	0,100	0,070	0,04	+0,060	150,0	+0,030	75,0
25		6,0	1,000	0,550	0,53	+0,470	88,8	+0,020	3,8
26		5,0	0,300	0 200	0,26	+0,040	15,4	−0,060	23,1
27		6,0	1,000	0,550	0,51	+0,490	96,2	+0,040	7,8
28		5,0	0,170	0,120	0,16	+0,010	6,3	−0,040	25,0
29	106	3,0	0,033	0,025	0,03	+0,003	10,0	−0,005	16,6
30		6,5	1,500	0,900	0,75	+0,750	100,0	+0,150	20,0
31		5,0	0,300	0,200	0,11	+0,190	172,6	+0,090	81,8
32		5,0	0,300	0,200	0,10	+0,200	200,0	+0,100	100,0
33		6,5	1,500	0,900	0,90	+0,600	66,7	0,000	0,0
34		6,5	1,500	0,900	1,49	+0,010	0,7	−0,590	39,6
35		5,5	0,500	0,330	0,35	+0,150	42,8	−0,020	5,7
36	105	3,5	0,056	0,040	0,04	+0,016	40,0	0,000	0,0
37		5,5	0,500	0,330	0,27	+0,230	85,3	+0,060	22,2
38		6,5	1,500	0,900	0,51	+0,990	194,0	+0,390	76,5
39		5,5	0,500	0,330	0,27	+0,230	85,3	+0,060	22,2
40		6,5	1,500	0,900	0,70	+0,800	114,2	+0,200	28,6
41		6,0	1,000	0,550	0,41	+0,590	144,0	+0,140	34,2
42		4,5	0,170	0,120	0,17	0,000	0,0	−0,050	29,4
43	104	6,5	1,500	0,900	0,90	+0,600	66,7	0,000	0,0
44		6,5	1,500	0,900	1,49	+0,010	0,7	−0,590	39,6
45		5,5	0,500	0,330	0,35	+0,150	42,8	−0,020	5,7
46		5,0	0,300	0,200	0,16	+0,140	87,5	+0,040	25,0
47		5,0	0,300	0,200	0,26	+0,040	15,4	−0,060	23,1
48		6,0	1,000	0,550	0,53	+0,470	88,8	+0,020	3,8
49		5,5	0,500	0,330	0,29	+0,210	72,5	+0,040	13,8
50		2,5	0,018	0,014	0,04	−0,220	55,0	−0,026	65,0
51	49*x*	3,5	0,056	0,400	0,04	+0,016	40,0	0,000	0,0
52		3,0	0,033	0,025	0,03	+0,003	10,0	−0,005	16,6
53		5,5	0,500	0,330	0,26	+0,240	92,4	+0,070	26,9
54	119	2,5	0,018	0,014	0,03	−0,012	40,0	−0,016	53,3
55		3,0	0,033	0,025	0,03	+0,003	10,0	−0,005	16,6
Средняя арифметическая ошибка							70,8%		30,3%

учет этой ошибки путем смещения градуировочного графика по данным химического анализа в пробах с различным содержанием никеля. На рис. 2 (кривая *II*) получено смещение градуировочного графика для линии никеля 2943,91 Å по следующим пробам:

Число ступеней	3,50	5,50	6,00	6,5
Содержание никеля по данным химического анализа, %	0,04 0,04 0,04	0,35 0,35 0,35 0,29	0,53 0,51 0,53	0,9 0,9

По исправленному графику по тем же спектрограммам 55 проб установлено содержание никеля (табл. 6, графы 5 и 10) и произведено сравнение результатов спектрального и химического анализов. Средняя арифметическая ошибка по отношению к химическому анализу в этом случае составляет 30,3% (без учета ошибки химического анализа).

Данные табл. 5 и 6 представляют практические результаты определения никеля и кобальта в породах.

Оценка воспроизводимости применяемого метода полного спектрального анализа пород и результаты сравнения упрощенных спектральных определений с химическим анализом указывают на неиспользованную ранее возможность приближенных количественных определений никеля и кобальта в горных породах (видимо, и для некоторых других элементов). Спектрограмма дает возможность учитывать состав проб и определять содержание непосредственно по градуировочному графику.

Выводы

1. Составление эталонных смесей, соответствующих в значительной степени по химическому и минералогическому составам основным типам пород и минералов, имеет существенное значение для количественной характеристики определяемых элементов методом полного спектрального анализа с применением логарифмического сектора. Поэтому приготовлять эталоны следует на основе природных соединений для типичных пород по группам генетически связанных элементов.

2. Благодаря тому, что методика полного спектрального анализа с применением логарифмического сектора базируется на общедоступных приемах спектрального анализа без применения приборов фотометрирования, в геологоразведочном деле она может быть использована как на месте полевых работ, так и в стационарных лабораториях с целью: а) поисков и оценки новых рудопроявлений (никеля и кобальта) вплоть до характеристики запасов; б) определения вещественного состава вмещающих пород, участков оруденения и минеральных соединений.

3. Полный спектральный анализ является ценным и эффективным аналитическим методом при исследовании геологических объектов, когда правильно учитываются пределы его возможностей и геолого-минералогические особенности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946.
2. Сойер Р. Экспериментальная спектроскопия. ИЛ, 1953.
3. Клер М. М. Методика приближенного количественного спектрального анализа. Информационно-технический листок Ленинградского дома научно-технической пропаганды, № 72 (413), 1952.
4. Клер М. М., Хохлов В. В. Применение полного спектрального анализа в геологических экспедиционных условиях. Записки Ленинградского горного института, 1953, т. XXIX, вып. 2.

5. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, 1948.
6. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
7. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. II. Гостехтеоретиздат, 1951.
8. Райский С. М. О практике и точности аналитических методов. «Заводская лаборатория», 1937, № 2.
9. Квятковский Е. М. Полевая точность геофизических наблюдений. Записки Ленинградского горного института, 1951, т. XXVI, вып. 2.
10. Яковлев К. П. Математическая обработка результатов измерений. Гостехтеоретиздат, 1953.
11. Критский В. В., Четвериков С. Д. Краткий курс минералогии и петрографии с начальными сведениями по кристаллографии, Углетехиздат, 1953.