

## ZNACZENIE BŁĘDÓW ANALIZY CHEMICZNEJ W POSZUKIWANIU PIERWIĄSTKÓW RZADKICH METODAMI CHEMICZNYMI

(Referat wygłoszony w dniu 14 V 1968 r. na sesji naukowej IG zorganizowanej przez  
Zakład Ziół Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych)

UKD 550.84:543.423+543.422:519.2

Szybki rozwój geochemii w ostatnich latach jest nierozdzielnie związany z doskonaleniem procedury i metod pomiarowych, stosowanych w analizie chemicznej. Ponieważ coraz częściej publikowane są prace z zakresu geochemii stosowanej wydaje się celowe poinformowanie o realnym znaczeniu wyników analizy chemicznej, o skali znaczenia błędów pomiarowych koncentracji pierwiastków przy interpretacji ich rozkładów częstości, jak również poddanie krytycznej ocenie najczęściej stosowanych metod z zakresu chemii analitycznej.

Zagadnienia powyższe nie są należycie doceniane, o czym świadczy brak w publikowanych pracach statystycznych ocen błędów pomiarowych, a interpretacje i wnioski oparte są na mechanicznym stosowaniu metod matematycznych. Zdarza się, że napotykanne przez autorów trudności w badaniach prospekcyjnych, jak również w badaniach stosunków korelacyjnych, tłumaczone są występującymi błędami analizy chemicznej, lecz te przyczyny jak również wyprowadzone końcowe wnioski nie są dokumentowane odpowiednimi badaniami dokładności i precyzji stosowanych metod pomiarowych. Rezultatem tego są nie w pełni wykorzystywane możliwości przeprowadzanych badań posiadanych materiałów w celu uzyskania maksimum informacji geochemicznych.

Jako metody pomiarowe powinny być stosowane tylko metody dobrze poznane pod względem dokładności i precyzji, a wybór odpowiedniej z nich powinien być dokonany na podstawie konfrontacji z potrzebą rozwiązywanego problemu geochemicznego. Na podstawie dotychczasowych doświadczeń można powiedzieć, że przez stosowanie bardziej precyzyjnych metod pomiarowych mogą być uchwycone zjawiska geochemiczne przebiegające nawet w małej skali, których poznanie pozwala na ustalenie również anomalii mniejszych, lub na wyjaśnienie pokrewieństwa genetycznego skał i rud czy też innych związków. Praktyka wykazuje również, że wartościowsza jest mała, lecz pewna ilość wyników analizy chemicznej aniżeli duża ilość wątpliwych (2).

### ZADANIE ANALIZY CHEMICZNEJ W GEOCHEMII STOSOWANEJ

Analiza chemiczna w zastosowaniu do badań geochemicznych pozwala w sposób ilościowy prześledzić wyniki działalności geochemicznej środowiska, w któ-

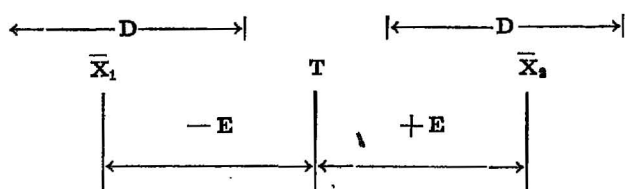
rym odbywa się migracja pierwiastków. Technicznie przebiega to w ten sposób, że przeprowadza się oznaczenie koncentracji danego pierwiastka lub zespołu pierwiastków w badanym obiekcie odpowiednimi metodami i z tej mieszaniny pozornie izolowanych faktów ustala się metodami statystycznymi uogólnienia, które są następnie punktem wyjścia do ostatecznych wniosków poszukiwawczych lub genetycznych. Znalezione wartości na częstości pierwiastków są wypadkowymi zarówno zmienności wynikającej z działalności geochemicznej środowiska, jak i zmienności wynikającej z błędów pomiaru, czyli dokładności i precyzji analizy chemicznej. Wykrycie zatem i prześledzenie kontrastów w koncentracjach o małych amplitudach jako refleksów przemian geochemicznych w skali geologicznej zależy głównie od czułości i błędów zastosowanej metody pomiarowej. Zmiany koncentracji jako obraz przemian geochemicznych, fizycznych lub mechanicznych odbywają się, jeżeli chodzi o pierwiastki rzadkie, w małej skali koncentracji, nie przekraczającej zazwyczaj zawartości rzędu 10<sup>-3</sup>% do 10<sup>-6</sup>%. Drobiazgowym badaniom podlegają często zmiany przebiegające w zakresie jednego rzędu wartości koncentracji, co dla metod analizy chemicznej stawia specjalne zadania. Zdarza się, że potrzeby geochemii stosowanej wyprzedzają zdolność rozdzielczą istniejącej aparatury pomiarowej, wówczas zachodzi konieczność przygotowania badanych próbek dodatkowymi operacjami chemicznymi w celu wzbogacenia w poszukiwany pierwiastek.

Podstawowym warunkiem badania rozkładu geochemicznego poszukiwanego pierwiastka jest stosowanie do oznaczenia metody o znanym rozkładzie błędów pomiaru.

### PARAMETRY STATYSTYCZNE OCENY BŁĘDÓW POMIARÓW

Wyniki analizy chemicznej jako wielkości mierzone nie są absolutnie dokładne, więc w istocie przedstawiają wartości przybliżone o mniejszym lub większym stopniu dokładności. Stopień dokładności zależy od dokładności metody i przyrządów pomiarowych oraz od pewności wykonywanych przy tym czynności (2).

Przedstawiony schemat charakteryzuje różnicę między takimi określeniami jak dokładność i precyzja, które często uważane są mylnie za synonimy:



$\bar{X}_1$  i  $\bar{X}_2$  — średnie z pomiarów o maksimum dyspersji „D”, tj. precyzji pomiaru. „E” — odległość „X” od „T”, tj. od wartości prawdziwej, jest miarą dokładności:  $T = \bar{X} \pm E$ . Miarą więc dokładności uzyskanego rezultatu pomiaru jest różnica między znalezioną średnią a wartością wielkości mierzonej:  $E = T - \bar{X}$ . Różnica ta na ogół nie jest nam znana, można ją wyznaczyć w granicach błędów przypadkowych tylko wtedy, gdy badana jest próbka o znanej zawartości składnika. Jeżeli różnica występuje stale w pomiarach mamy do czynienia z błędem stałym, tzw. systematycznym. Metoda obciążona błędem systematycznym nie jest dokładna, chociaż może być precyzyjna, tj. dawać mały rozrzut wyników. Metoda dokładna musi być precyzyjna. Tylko jeśli „E” jest małe w porównaniu do „D” to dokładność i precyzja oznaczają to samo.

Zbiór wyników jako rezultat pomiarów który ma być statystycznie interpretowany musi odpowiadać pewnym warunkom. Podstawowym założeniem metod statystycznych, stosowanych do oceny wyników jest charakterystyczny rozkład (rozrzut) wyników pomiarów. Wyniki powinny mieć (przynajmniej w przybliżeniu) rozkład normalny, spowodowany błędami przypadkowymi. W statystycznej analizie błędów obrazem rozkładu normalnego jest krzywa dzwonowa (krzywa Gaussa). Prawdopodobieństwo znalezienia poszukiwanej wartości pod całą krzywą jest równe oczywiście 100%.

Zbiór wyników, odpowiadający tym wymaganiom może być otrzymany tylko przez pracownika, który całkowicie opanował czynności analityczne oraz technikę pomiarów i ma wystarczające doświadczenia. Materiał pomiarowy uzyskany przez pracownika o małych kwalifikacjach nie nadaje się do interpretacji statystycznej, która by pozwalała wysnuć wnioski o charakterze użytkowym, gdyż jak wiadomo rozrzut wyników może być bardzo wielki, a wyniki niepowtarzalne. Trzeba mieć zawsze na uwadze niebezpieczeństwo związane z mechanicznym stosowaniem statystycznej oceny materiału liczbowego, uzyskanego w sposób nieprawidłowy. Są metody precyzyjne dające mały rozrzut wyników, inne stosowane często z konieczności, nawet przy najstarszym wykonaniu dają duże rozrzuty. Nadmierna zgodność wyników przy użyciu mało precyzyjnej metody, uzyskana dzięki np. niewłaściwemu poprawieniu wyników, może stanowić niezbity dowód nieprawidłowej pracy.

Ocena statystyczna daje więc większą ilość informacji, która charakteryzuje nie tylko metode, lecz również wyniki analizy i pozwala przewidywać i sprawdzać precyzję tych wyników. Na podstawie oceny statystycznej można np. udowodnić, że zarówno materiał liczbowy, jak również wnioski na nim oparte nie mogły być uzyskane w wyniku prawidłowej pracy (4).

W rachunku statystycznym do oceny wyników badań analitycznych stosuje się praktycznie następujące parametry (patrz zestawienie „Parametry statystyczne oceny błędów analizy chemicznej na przykładzie fluoru”): średnia arytmetyczna, gdy błędy przypadkowe mają rozkład normalny; gdy przy pomiarach otrzymuje się wyniki różniące się znacznie od siebie (jak np. przy metodach spektrograficznych) wówczas oblicza się średnią ze średniej geometrycznej.

Odchylenie standardowe pojedynczego wyniku jest miarą rozrzutu uzyskanych wyników. Wielkość tę można uważać za miarę precyzji metody, gdy ilość wyników, na podstawie których została obliczona

jest dostatecznie duża. Odchylenie standardowe wyniku średniego jest miarą precyzji ostatecznego rezultatu pomiaru, czyli jest miarą rozrzutu zbioru średnich serii pomiarów przy użyciu tej samej metody.

Odchylenie względne, tj. procentowy współczynnik zmienności pojedynczych wyników podaje wartość standardowego odchylenia pojedynczego wyniku, przy założeniu, że średnia jest równa 100. Wielkość ta pozwala porównywać ze sobą precyzje różnych metod. Współczynnik zmienności, tj. błąd precyzji wyniku średniego ( $B_S$ ) i odchylenie standardowe są najbardziej efektywną miarą precyzji i jako takie stanowią podstawę testów statystycznych. Aby ocenić czy powtarzalność wyników jest dobra, konieczne jest równoczesne podanie zawartości procentowej przy jakiej oznaczono „S”, lub wyrażenie powtarzalności w procentach względnych średniego odchylenia kwadratowego ( $B_S$ ). Wielkość odchylenia od pewnej wartości średniej zależy od błędów przypadkowych (nieokreślonych) występujących w toku analizy, czyli: od aparatury, jej stanu i doboru, od wyszkolenia, zręczności i doświadczenia wykonawcy (2).

Jak wykazuje doświadczenie, błędy przypadkowe stosują się do normalnego prawa rozkładu. Ustalenie typu rozkładu błędów przypadkowych wykonywanych oznaczeń przeprowadza się na podstawie zależności:  $\eta = 0,7979 : S$ , gdzie „ $\eta$ ” oznacza średni błąd średniej. Wielkości „S” obliczone ze średniego błędu „ $\eta$ ” i ze wzoru na średnie odchylenie kwadratowe powinny być sobie równe, jeżeli się różnią, to w danym przypadku nie ma zastosowania normalne prawo rozkładu i prawdopodobna wartość nie równa się średniej arytmetycznej; wówczas średnią oblicza się ze średniej geometrycznej. Średnia geometryczna jest zawsze mniejsza od średniej arytmetycznej. Małe wartości na odchylenie standardowe (S i  $\bar{S}$ ) oraz małe zmienności ( $B_S$ ) oznaczają, że precyzja metody jest wysoka, i że taką metodą można wykrywać małe anomalie i normalne rozkłady koncentracji geochemicznych.

Całkowicie dokładne wyznaczenie wartości wielkości mierzonej nie jest możliwe. Można jedynie podać przedział wartości, który zgodnie z założonym prawdopodobieństwem obejmuje nieznaną wartość wielkości mierzonej, pod warunkiem, że nie występuje błąd systematyczny. Przedział ten nazywamy przedziałem ufności wielkości mierzonej. Rezultat ostateczny serii pomiarów podajemy według wzoru:  $U = \bar{X} \pm t \cdot \bar{S}$ ; gdzie „t” jest to współczynnik Studenta, którego rozkład zależy tylko od ilości pomiarów „n”, przy przyjętym z góry współczynniku prawdopodobieństwa, wynoszącym zwykle 0,95;

„ $\pm t \cdot \bar{S}$ ” jest maksymalnym odchyleniem znalezionej średniej od wartości wielkości mierzonej dla założonego przedziału ufności;

$2 \cdot t \cdot \bar{S}$  jest to szerokość przedziału ufności, gdzie znajduje się nieznaną wartość wielkości mierzonej, którego środkiem jest średnia  $\bar{X}$ .

Szerokość przedziału jest miarą rozrzutu wyników, spowodowanego błędami przypadkowymi pomiarów. W przedziale tym zgodnie z założonym prawdopodobieństwem powinny znajdować się wyniki otrzymywane metodą, dla której obliczono przedział ufności. Im przedział ufności mniejszy tym precyzja metody większa. Przy seryjnej analizie próbek geologicznych metodą o znanej precyzji, wyniki różniące się między sobą więcej niż  $2 \cdot t \cdot \bar{s}$  będą należeć do rozkładu geochemicznego, a wyniki o różnicy mniejszej — do rozkładu analitycznego, tj. wynikającego z błędu pomiaru (2).

W celu wyznaczenia dokładności metody przeprowadza się badanie statystyczne, wykonując daną metodą szereg oznaczeń (5—10) na preparacie lub wzorcu o znanej wartości prawdziwej. Jeżeli okaże się, że wartość prawdziwa leży poza znalezionym przedziałem ufności, wtedy zachodzi potrzeba stwierdzenia czy za ten błąd odpowiedzialna jest metoda czy wykonawca. Przy małej dyspersji wyników nie trud-

no jest znaleźć błąd systematyczny. Okazuje się, że nie warto zwiększać ilości oznaczeń, gdyż zwiększając liczbę oznaczeń z 10 do  $\infty$  uzyskuje się zmniejszenie przedziału ufności średnio zaledwie o około 14% (2).

Usuwanie błędów systematycznych jest jednym z głównych zadań chemika-analityka, przy ulepszeniu metody pomiarowej. Błędy systematyczne mają często źródło w oddziaływaniu pierwiastków towarzyszących, w operacjach oddzielania, w niewłaściwej adaptacji metody, opracowanej dla specjalnych warunków czy zawartości składnika.

W metodach kolorymetrycznych prostym i skutecznym sposobem eliminowania błędów stałych jest stosowanie wzorców przygotowanych z próbek naturalnych lub syntetycznych, o składzie zbliżonym do składu próbek analizowanych. Zazwyczaj precyzja operacji chemicznych jest wysoka, wynosi 0,5–2%, lecz ostateczny wynik zależy głównie od precyzji pomiaru końcowego, przeprowadzonego za pomocą spektrofotometru lub kolorymetru. Prace wielu badaczy wykazały, że minimum błędu w pomiarze ekstynkcyjności roztworu związku barwnego występuje, gdy wartość przepuszczalności wynosi 36,8% (6). Oznacza to, że przy pomiarze w tym zakresie przepuszczalności, precyzja wyników pomiaru koncentracji dowolnego pierwiastka, oznaczonego dobrą metodą spektrofotometryczną będzie podobna i tylko nieznacznie zależeć będzie od koncentracji pierwiastka. Precyzje oznaczania takich pierwiastków rzadkich, jak: np. Se, Re, Th, suma pierwiastków ziem rzadkich, oznaczonych metodą kolorymetryczną wynoszą 0,5% do około 2%, a na granicy wykrywalności nie przekraczają 10% (2).

Gdy precyzja metody jest zła, tj. wykazuje duży rozrzut, trudno jest ustalić błąd stały, który może być zamaskowany szerokim przedziałem ufności. Należy wówczas usprawnić metodę przez opracowanie bardziej precyzyjnego reżimu oznaczania lub ustalić ograniczony zakres stosowania.

W analizach masowych zastosowanie mają zazwyczaj metody sprawdzone pod względem dokładności i precyzji, a dla kontroli otrzymywanych wyników korzysta się w najprostszym sposobie z prawa prawdopodobieństwa, przeprowadzając co najmniej dwa równoległe oznaczenia i opierając się na tym, że:

- a) średnia dwu wartości daje lepsze określenie prawdziwej wartości, aniżeli pojedyncza wartość,
- b) rozrzut między dwiema wartościami daje miarę ufności, jaką można mieć w średniej (2).

#### ROLA BŁĘDÓW ANALIZY CHEMICZNEJ W INTERPRETACJACH GEOCHEMICZNYCH

Jak już powiedziano wyżej wyniki pomiarów koncentracji pierwiastków są wypadkowymi zarówno zmienności koncentracji jako refleksów działalności geochemicznej środowiska, jak i zmian, wynikających z błędów pomiaru. Ocena więc metody oznaczania, pod względem czułości i precyzji, ma główne znaczenie przy pomiarze kontrastów koncentracji pierwiastka jako wskaźnika geochemicznego. Im amplituda zmian mniejsza tym rola błędu oznaczania większa. Zmienność błędu metody pomiarowej nie może być większa od zmienności populacji.

Na ogół dobre metody kolorymetryczne, stosowane zazwyczaj do oznaczania pierwiastków rzadkich i rozproszonych, dają wyniki obciążone błędami przypadkowymi o rozkładzie zbliżonym do normalnego. Metodami tymi łatwo można rozpoznać rozkład częstości koncentracji oznaczanego składnika w badanym obiekcie (czy mamy do czynienia z rozkładem normalnym, czy lognormalnym). Natomiast większość metod spektrograficznych bezpośrednich cechuje duża zmienność błędu, wynosząca około 15% i więcej, i wówczas nie ma zastosowania normalne prawo rozkładu. Należałoby więc przyjąć rozkład błędu (5) lognormalny, a takimi metodami trudne jest, a często niemożliwe rozpoznanie normalnego rozkładu geochemicznego.

Ustalenie typu rozkładu geochemicznego jest niezwykle ważnym parametrem, ponieważ może wyjaśnić proces geochemiczny, jaki spowodował taki rozkład poszukiwanego pierwiastka, jak również wyjaśnić formę występowania pierwiastka rozproszonego. Wiele procesów w przyrodzie przebiega zgodnie z prawidłowością logarytmiczną i wówczas krzywa rozkładu częstości jest krzywą logarytmiczną, np. procesy sorpcji. Procesy mechaniczne mogą spowodować rozkład geochemiczny typu normalnego. Kompleksowa analiza wyników badań statystycznych i warunków geochemicznych badanego środowiska pozwala znacznie usprawnić poszukiwania geochemiczne.

Głównym powodem stosunkowo niskiej precyzji metod spektrograficznych w porównaniu z metodami spektrofotometrycznymi jest to, że łatwiej jest otrzymać powtarzalne pomiary gęstości optycznej badanych roztworów (zawierających np. barwny kompleks poszukiwanego pierwiastka) aniżeli powtarzalne intensywności zaciernień na emulsji fotograficznej, jako refleksów iskry lub łuku (5). Spowodowane to jest głównie brakiem stabilności techniki pomiarowej w analizie spektrograficznej.

W analizie ilościowej niska precyzja oznaczeń składników śladowych jest wywołana zbyt małym natężeniem pojawiających się w otrzymanym widmie linii, których natężenie nie leży już w zakresie prostoliniowej części krzywej zaciernienia emulsji fotograficznej (1). Wpływ matrycy szczególnie ostro zaznacza się przy analizowaniu próbek geologicznych, obniżając wykrywalność pierwiastków rzadkich i rozproszonych. Iskra jest tu wprawdzie bardziej powtarzalna i precyzyjna, lecz mniej czuła niż łuk, dlatego do oznaczania niskich koncentracji stosuje się raczej łuk (5).

Znaczną poprawę w technice wzbudzenia i obniżenia efektu matrycy uzyskuje się przez zastosowanie wiązki laserowej, coraz częściej wprowadzanej do analizy spektrograficznej. Ponieważ ostateczny wynik oznaczenia zależy od precyzji pomiaru końcowego, analogicznie do oznaczeń metodami spektrofotometrycznymi, wpływ zastosowanych ewentualnie operacji chemicznych poprzedzających pomiar jest nieznaczny. Dlatego nawet w metodach chemiczno-spektrograficznych precyzja oznaczeń jest również niska. Operacje chemiczne mogą tylko zwiększyć czułość metody, nie wiele obniżając dyspersję wyników.

Z porównania parametrów statystycznych wynika, że tylko wartości koncentracji leżące poza przedziałem ufności danej metody mogą być uznane za zróżnicowanie geochemiczne. Wykrycie anomalii, zwłaszcza małych zależy więc od precyzji stosowanej metody. Gdy jest ona mała, wówczas kontrasty w koncentracjach mogą ulec zamaskowaniu zbyt dużym rozrzutem błędów pomiaru i anomalii nie wykryje się. Na podstawie tego można określić czułość metody dla potrzeb np. prospekcji geochemicznej, jako zdolności mierzenia najmniejszych kontrastów, co ma istotne znaczenie przy podziale na klasy częstości dla badań statystycznych i ustalania kształtu rozkładu. Z określenia tego wynika, że ważnym parametrem metody oznaczania w prospekcji geochemicznej jest precyzja, a mniejsze znaczenie ma dokładność, ponieważ zadaniem metody w tym przypadku jest wykrywanie zróżnicowania, a nie wartości prawdziwej.

Jako przykład wykrycia nawet małych anomalii fluorowych, dzięki zastosowaniu metody oznaczania fluoru o dużej precyzji, może służyć zestawienie w załączonej tabeli. Fluor oznaczany był metodą destylacyjno-kolorymetryczną za pomocą kompleksu alizarynowo-cyrkonowego (3).

Zgodność otrzymanych wielkości na „S” obliczone ze średniego błędu na „ $\eta$ ” i ze wzoru na średnie odchylenie kwadratowe oznacza, że w stosowanej metodzie rozkład błędów przypadkowych stosuje się do normalnego prawa rozkładu. Potwierdza to mała zmienność ( $B_s$ ). Dyspersję pomiarów, czyli rozrzuty wynikające z błędów pomiaru (D), wynoszące

PARAMETRY STATYSTYCZNE OCENY BŁĘDÓW  
ANALIZY CHEMICZNEJ NA PRZYKŁADZIE FLUORU

Nazwa i wzór parametru:	Próbka 1	Próbka 2
Srednia arytmetyczna: $\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$	0,0356%	0,1000%
Srednia geometryczna: $\lg \bar{X} = \frac{\sum \lg X_i}{n}$		
Sredni błąd średniej: $\eta = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}$	0,0011%	0,00463%
Odchylenie standardowe pojedynczego wyniku: (Średnie odchylenie kwadratowe) $S = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}$ $S = \frac{\eta}{0,7979}$	0,0014%	0,0058%
Odchylenie standardowe wyniku średniego: (Średni błąd średniej kwadratowej) $\bar{S} = \pm \frac{S}{\sqrt{n}}$	0,00057%	0,00224%
Odchylenie względne pojedynczego wyniku: (Błąd względny) $B_s = \pm \frac{S \cdot 100}{\bar{X}}$	3,9%	5,8%
Błąd precyzji wyniku średniego: (współczynnik zmienności) $B_{\bar{S}} = \pm \frac{\bar{S} \cdot 100}{\bar{X}}$	1,6%	2,2%
Dyspersja pomiaru: (Szerokość przedziału ufności) $D = 2 \cdot t \cdot \bar{S}$	0,003%	0,011%

0,003% i 0,011%, można uważać za czułości metody dla danych koncentracji. Populacje różniące się między sobą o wielkości większe aniżeli podane rozrzuty dla danego rzędu wielkości, będą rozrzutami geochemicznymi.

Przy podziale na klasy częstości można przyjąć różnicę nie mniejszą niż 2 D, aby uwzględnić ewentualnie możliwość powstawania większego rozrzutu wyników przy wykonywaniu pomiarów przez np. prospektorów mniej sprawnych. W ten sposób, przy zmianie koncentracji fluoru w zakresie 0,01—0,001%, można wydzielić 9 klas częstości z różnicą 0,007% i dla zakresu 0,1—0,01% z różnicą 0,02%. Tylko takie obliczanie uzasadnia właściwe postępowanie w poszukiwaniu anomalii geochemicznych. Oczywiście w rozpoznawaniu dużych anomalii, o rozkładzie częstości lognormalnym, precyzja pomiarów nie odgrywa znaczącej roli i wtedy mogą mieć zastosowanie nawet metody półilościowe.

W badaniach związków pierwiastków korelacyjnych nie uwzględnianie błędów pomiaru może prowadzić do błędnych interpretacji geochemicznych, zwłaszcza gdy porównuje się koncentracje różnych pierwiastków, oznaczane metodami o różnym rozkładzie błędów: np. jeżeli jeden pierwiastek oznaczony był kolorymetrycznie, a inny spektrograficznie. Na ten czynnik należy szczególnie zwrócić uwagę przy badaniach zgodności rozkładów badanych pierwiastków, ponieważ metody spektrograficzne, charakteryzujące się dużą zmiennością błędów przypadkowych niewątpliwie wpływają na kształt otrzymywanych rozkładów geochemicznych, zniekształcając liniowość korelacji.

Jak wyżej wykazano mamy w rzeczywistości do czynienia z rozkładem analityczno-geochemicznym i sprawa sprowadza się do ustalenia dominanty tych dwóch czynników. Przy opracowywaniu programu dla maszyn matematycznych należy wziąć pod uwagę również rozkłady błędów pomiaru, w celu dokonania odpowiedniej korekty w rozkładzie geochemicznym (2).

KIERUNKI ROZWOJU METOD OZNACZANIA  
KONCENTRACJI GEOCHEMICZNYCH PIERWIASTKÓW  
ŚLADOWYCH

W chemii analitycznej wyodrębniony został specjalny dział obejmujący metody oznaczania koncentracji geochemicznych pierwiastków rzadkich i rozproszonych, nazywanych zazwyczaj śladowymi. Ogólną cechą tych metod jest większa wykrywalność niż metod klasycznych, a odchylenia względne są mniej zależne od koncentracji oznaczanego pierwiastka. Do najpopularniejszych metod instrumentalnych stosowanych w laboratoriach służby geologicznej należą: emisyjna analiza spektralna, spektrofotometria absorpcyjna, a szczególnie kolorymetria oraz polarografia.

Metody spektrograficzne, tak powszechnie stosowane w badaniach wstępnych, diagnostycznych i jako półilościowe dla celów metalometrycznych w prospekcji geochemicznej, podając ogólną zawartość pierwiastka mają ograniczone zastosowanie tam, gdzie postać występowania odgrywa rolę w prowadzonych badaniach.

W prospekcji geochemicznej całkowita zawartość poszukiwanego pierwiastka może nie wykazywać anomalii, dając rozmyty obraz częstości występowania, natomiast pewna forma występowania może dawać anomalie. W przeciwieństwie do tych metod, metody spektrofotometryczne, charakteryzujące się większą stabilnością techniki pomiarowej mają zastosowanie wszechstronniejsze. Przez zastosowanie selektywnej ekstrakcji do badanych próbek można oznaczać tylko pewne formy wiązania poszukiwanego pierwiastka, wykrywając w ten sposób nawet małe kontrasty i anomalie. Mimo tych zalet niechętnie są stosowane przez geochemików-prospektorów, ponieważ procedura oznaczeń jest trudniejsza i wymaga większej znajomości chemii analitycznej.

Na ogół panuje mylne przekonanie, że zwiększenie precyzji pomiaru można uzyskać przez zastosowanie aparatu bardziej precyzyjnego lub przez pomiar np. ekstynkcji przy nastawieniu regulatora czułości na najwyższy poziom. Trzeba jednak mieć na uwadze, że aparaty precyzyjniejsze są wrażliwsze na wpływy zewnętrzne i mogą wykazywać większą zmienność we wskazaniach zależnie od parametrów, na które koncentracja oznaczanego pierwiastka nie ma wpływu. Dlatego w wielu przypadkach równie precyzyjnie można przeprowadzać pomiary dobrym fotokolorymetrem, zamiast drogim spektrofotometrem (2).

W technice pomiarowej koncentracji pierwiastków śladowych obserwuje się postęp w dwóch kierunkach:

1) w kierunku powiększania zakresu stosowania aparatu i podwyższania precyzji przez konstrukcję precyzyjniejszych przyrządów pomiarowych; opraco-

wanie bardziej stabilnej techniki pomiarowej lub w ogóle nowej techniki opartej na niewykorzystanych dotychczas fenomenach fizycznych (przykładem technika absorpcji atomowej fluorescencji atomowej);

2) w kierunku syntezowania nowych organicznych związków chemicznych, które z metalami dają kompleksy o dużej cząsteczce, zwiększając przez to czułość reakcji, a tym samym wykrywalność metali śladowych. Ten kierunek jest o wiele tańszy, pozwala bowiem mierzyć koncentracje pierwiastków śladowych na zwykłej aparaturze (2).

Obydwa kierunki są reprezentowane w Pracowni Analitycznej Zakładu Źródeł Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych Instytutu Geologicznego. Szeroko stosowane są metody spektrofotometryczne i ekstrakcyjno-kolorymetryczne. W toku przygotowania jest aparatura do pomiaru metodą absorpcji atomowej.

#### LITERATURA

1. Hulanicki A. — Wstępne oddzielanie i zagęszczanie składników w emisyjnej analizie spektralnej. *Wiad. chem.* 1955, nr 5.
2. Jeczalik A. — Ocena i charakterystyka metod analizy chemicznej jako metod pomiarowych geochemii stosowanej. *Biul. IG* (1968) w druku.
3. Jeczalik A., Przeniosło S. — Metody geochemicznych poszukiwań fluorytu na przykładzie rejonu Śnieżnika-Kletno. *Archiw. i Biul. IG* (1967) w druku.
4. Modrzejewski B. — Statystyczna ocena błędów pomiarowych. *Branż. Ośrodek I.N.T. i E. Przem. Wiók. Sztucz. Łódź*, 1967.
5. Smiles A. A., Wager L. R. — *Methods in geochemistry*. Intersc. Publ. Nowy Jork — Londyn, 1960.
6. Świętosławska J. — Zastosowanie pomiarów porównawczych w spektrofotometrii i kolorymetrii — metoda różnicowa. *Wiad. chem.* 1955, nr 7—8.

#### SUMMARY

The paper deals with an attempt at actual estimating the results of chemical analysis made by means of statistic calculation for the purposes of geochemical prospecting. It has been demonstrated that the choice of a measurement method, appropriate as concerns its sensitivity and precision, and made as a result of the confrontation with the geochemical problems being solved, allows us to obtain much more geochemical information for the object in study, thus also to increase the work effectiveness. On the basis of the geochemical prospectings of fluorine, more important statistical parameters in estimation of errors of chemical analysis are discussed, and their practical significance is given. Moreover, measurement errors of both emission and absorption spectroscopy methods, i.e. methods most frequently used by prospectors-geochemists, are determined, and main trends in the development of the technique applied in measuring the rare element concentrations are given.

#### РЕЗЮМЕ

В работе проведена попытка оценки результатов химического анализа при помощи статистического исчисления для нужд геохимических поисков. Доказывается, что выбор соответствующего метода в отношении чувствительности и точности, проведенный на основании анализа решаемых геохимических проблем, позволяет получить намного больше геохимических данных, касающихся исследуемого объекта, и таким образом повысить эффективность работ. На примере геохимических поисков фтора охарактеризованы важнейшие статистические параметры оценки погрешностей химического анализа и указаны их практические значения. Рассмотрены ошибки методов эмиссионной спектроскопии и спектроскопии поглощения — методов наиболее часто применяемых в геохимических поисках. Указаны главные направления развития техники измерений концентрации редких элементов.