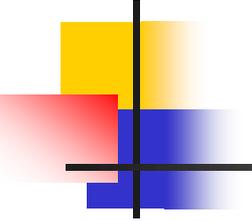


***МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЕЩЕСТВА (ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ)***



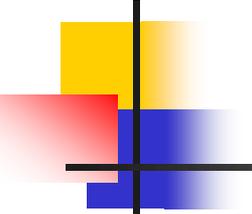
План лекции

1. Введение
2. Содержание курса
3. Целевое назначение методов исследования
4. Классификация методов
5. Требования к качеству аналитических работ
6. Метрологические основы контроля качества аналитических работ
7. Типы погрешностей
8. Метрологические характеристики аналитических методик
9. Аттестация аналитических методик
10. Методика метрологического контроля
11. Стандартные образцы состава



Введение

Методы исследования вещественного и минерального состава являются составной частью всего геологоразведочного процесса и практически всех геоэкологических исследований. От качества этих исследований зависят степень детальности изучения месторождений полезных ископаемых, качество поисковых работ, установление и выдвижение новых видов минерального сырья, повышение комплексности использования недр, развитие новых прогрессивных технологических схем, повышение извлечения полезных ископаемых и защиты окружающей природной среды .



Содержание курса

I Метрологические основы аналитических работ

II Основы пробоподготовки

III Методы изучения фазового состава

1 Оптические методы изучения вещества

1.1 Петрография

1.2 Минераграфия

1.3 Шлиховой анализ

2 Микрохимические реакции

3 Метод отпечатков

4 Люминесцентные методы

4.1 Фотолюминесценция

4.2 Катодолюминесценция

4.3 Радиолюминесценция

4.4 Хемолюминесценция

4.5 Термолюминесценция

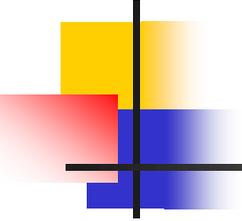
4.6 Триболюминесценция

5 Методы электронной микроскопии

5.1 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

5.2 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

5.3 Электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА)



Содержание курса

6 Термический анализ

6.1 Дифференциальный термический анализ (ДТА)

6.2 Термогравиметрия

6.3 Термодилатометрия

6.4 Термомагнитометрия

6.5 Термоволюметрия

6.6 Дифференциально сканирующая колориметрия (ДСК)

6.7 Эманационный метод

7 Рентгено-структурный анализ

8 Радиографические методы

8.1 Макрорадиография

8.2 Микрорадиография

8.3 Осколочная радиография



Содержание курса

IV Методы изучения элементного состава

9 Спектральные методы

9.1 Эмиссионно-спектральный анализ (ЭСА)

9.2 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES)

9.3 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS)

9.4 Рентгенофлуорисцентный спектральный анализ (РФСА)

9.5 Атомно-абсорбционный анализ (ААА)

11 Активационные методы

11.1 Нейтронно-активационный анализ (НАА)

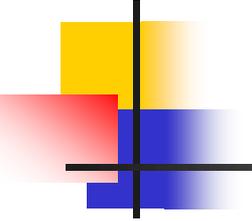
11.2 Метод запаздывающих нейтронов (МЗН)

12 Радиометрические методы

12.1 γ -метод

12.2 β -метод

12.3 α -метод



Целевое назначение методов исследования -
подробная аналитическая информация вещественного и
элементного состава.

Для получения такой информации необходимо:

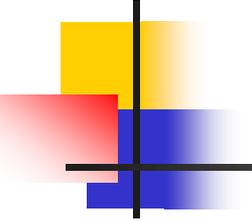
1. конкретизировать поставленную задачу
2. правильно выбрать метод исследования, основываясь на предыдущих исследованиях и зная предел обнаружения метода
3. провести пробоотбор и пробоподготовку в зависимости от выбранного метода
4. выполнить анализ (условия проведения анализов, смена режимов, сочетания методов, ошибки при проведении анализов)
5. интерпретировать результаты (точность, сходимость)
6. сделать выводы (повтор анализов, другие методы)



Классификация методов и требования к качеству аналитических работ

По происхождению

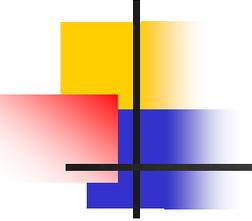
- **оптические** (минераграфия)
- **физические** (радиометрия)
- **химические** (использование хим. реактивов)
- **комбинированные** (рентгеноспектральный с хим. подготовкой пробы)



Классификация методов

По роду воздействия на вещество

- **разрушающие** (термический, химический)
- **неразрушающие** (люминесцентный, оптический)

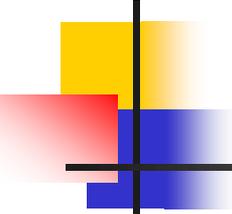


Классификация методов

По результатам

- **Определение вещественного состава** (минералов, сплавов – термический анализ)
- **Определение элементного состава** (химические элементы – спектральный анализ)

- **Качественные** (качественная оценка фазы, необходимо наличие эталонов)
- **Количественные** (количественная оценка фазы и содержание в ней минералов, ионов, молекул, необходимо наличие стандартов)



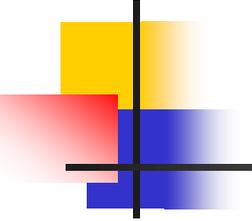
Требования к качеству аналитических работ

- Круг и объем решаемых задач, многообразие и сложность объектов, количество определяемых компонентов, широкий диапазон их содержаний – все это привело к тому, что для решения геологических задач применяются практически все современные аналитические методы. По мере расширения и усложнения задач геологических исследований число методик растет. В настоящее время только **в производственных аналитических лабораториях применяется более 400 методик.**
- Правильная постановка аналитической задачи, рациональный выбор методик для их решения во многом могут способствовать повышению эффективности геологических исследований, сокращению сроков их проведения и в то же время обеспечивают необходимую полноту информации. Одним из важнейших моментов при этом является **объективное обоснование требуемой точности анализа.**

Классификация лабораторных методов анализа минерального сырья

(Методические указания НСАМ № 11. ВИМС, 1975)

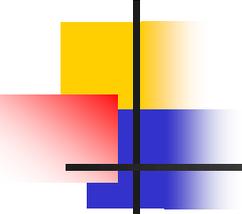
Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость метода анализа	Кэф. к доп. сред. квадрат. отклонению
I	Особо точный	Среднеквадратическое отклонение результатов определений должно быть в три раза меньше допустимого	0,33
II	Полный анализ горных пород и минералов: а) рядовой	Среднеквадратическое отклонение при определении отдельных компонентов не должно превышать, если определены все компоненты, содержание которых в пробе выше 0,1 %, должна лежать в интервале 99,5 + 1,5% Сумма компонентов, если определены все компоненты, содержание которых в пробе выше 0,01 %, должна лежать в интервале 99,9 ± 1,5 %	1
	б) с повышенной точностью	Среднеквадратическое отклонение результатов определения главных (содержание более 5 %) компонентов должно быть в три раза меньше допустимых	0,33
		Среднеквадратическое отклонение результатов определения остальных компонентов не должно превышать допустимого. Сумма компонентов, если определены все компоненты, содержание которых в пробе выше 0,1 %, должна составлять 99,5 % ± 0,8 %, а если определены все компоненты, содержания которых в пробе выше 0,01 %, – 99,9 ± 0,8 %	1
III	Рядовой анализ проб	Среднеквадратическое отклонение результатов определений не должно превышать допустимое	1
IV	Рядовой анализ с пониженными требованиями к точности	Среднеквадратические отклонения результатов определений могут превышать допустимые в два раза, но не могут быть более 30 %	1–2
V	Особо точный анализ проб с низким содержанием определяемых компонентов	Среднеквадратические отклонения результатов определений должны быть в два раза меньше допустимых	0,5
VI	Анализ рядовых проб с низкими содержанием определяемых компонентов	Среднеквадратическое отклонение результатов не должно превышать удвоенного допустимого отклонения, но не может быть более 30%	1–2
VII	Полуколичественный	Воспроизводимость определений соответствует 4–10 цифрам на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68 %	1–2
VIII	Качественный	Точность определений не нормируется	1–2



Метрологические основы контроля качества аналитических работ

Количество информации, извлекаемой из данных анализа, определяется их **достоверностью**, т. е. степенью соответствия полученного содержания компонента в анализируемом веществе действительному.

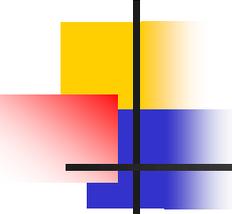
«Всякий экспериментальный результат следует рассматривать как приближение к оценке количества, которое остается неизвестным»



Достоверность результатов - анализа

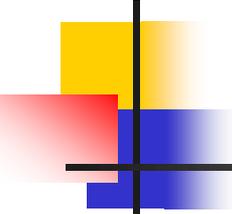
Основной характеристикой достоверности результатов анализа является – погрешность.

- Погрешность результата определения выражается разницей между результатом определения и истинным содержанием определяемого компонента.
- Погрешности результатов измерений имеют различное происхождение. В связи с этим необходимо установить природу и тип погрешностей, влияющих на результат анализа.



Типы погрешностей

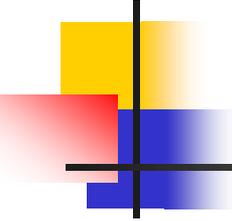
- **Систематическая погрешность** — это составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же величины и не устранимая путем усреднения результатов многократных измерений (определений). Она вызывается факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же определений, такими как отсев мелких фракций при отборе проб, влияние мешающих определению элементов в ходе анализа, неправильная калибровка прибора и т. д.
- **Случайная погрешность (или отклонение)** — это составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом при повторных измерениях. Алгебраическая сумма случайных погрешностей стремится к нулю при увеличении числа измерений (определений). Они могут быть вызваны как неконтролируемыми случайными факторами, действие которых неодинаково в каждом измерении, например, влияние температуры окружающей среды на ход анализа, колебание воздуха при взвешивании, так и контролируемыми случайными факторами, например, исполнители, приборы и т. д.
- **Грубая погрешность измерения (грубый промах)** — это такая погрешность измерения, которая существенно превышает ожидаемую при данных условиях. Источником их является грубое нарушение условий проведения измерения. Например, заражение пробы, проведение анализа не по инструкции и т. д.



Метрологические характеристики аналитических методик

Эти понятия лежат в основе метрологической оценки аналитических измерений и контроля за ходом аналитического процесса

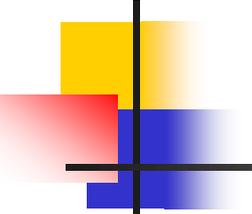
- **Правильность методики анализа** характеризуется отклонением среднего результата большого числа измерений от надежно установленного (действительного) содержания компонента в пробе. Чем меньше систематическая погрешность, тем выше правильность анализа.
- **Воспроизводимость методики анализа** характеризуется рассеянием результатов анализа относительно их среднего значения. В общем случае различают внутрилабораторную воспроизводимость (за длительный и короткий промежуток времени) и межлабораторную воспроизводимость.
- **Точность измерений.** Качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины. Это понятие включает в себя понятие правильности и воспроизводимости анализа. Метрологического значения оно не имеет, обычно употребляется для характеристики качественного признака результата (точный анализ — неточный).
- **Достоверность результата** определяется вероятностью, с которой результат (или параметр) попадает в определенный интервал, содержащий истинное значение. Так, например, среднее значение более достоверно, чем единичное измерение.
- **Предел обнаружения** — минимальное содержание, начиная с которого аналитический сигнал значимо превосходит фоновый шум.
- **Чувствительность методики анализа** — отношение прироста аналитического сигнала к вызывающему его приросту содержания определяемого компонента.
- **Диапазон измеряемых содержаний** — область содержаний определяемого компонента, для которой нормированы допускаемые погрешности анализа.
- **Предел определяемых содержаний** — наибольшее или наименьшее значение диапазона определяемых содержаний.



Аттестация аналитических методик

Большинство методик, описанных в литературе (и даже тех, которые утверждены ГОСТами или рекомендованы для применения в определенной отрасли), как правило, не содержат достаточно подробной метрологической характеристики и экономической оценки. Поэтому необходимо произвести их объективную оценку и полную метрологическую аттестацию всех используемых в аналитических лабораториях методик анализа.

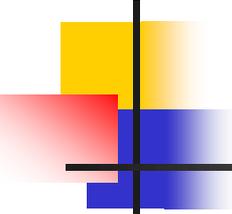
Аттестация методик ведется по единому плану, а данные сводятся в единый документ – *«Метрологический аттестат аналитической методики» (МААМ)*. Сопоставление нескольких аналитических аттестатов (дополненных экономическими характеристиками) позволит легко произвести выбор наиболее оптимальной в данной ситуации методики анализа.



Методика метрологического контроля

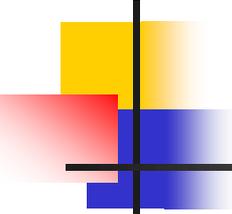
Методы контроля, предназначены для оценки качества аналитических определений при массовой работе. Предполагается при этом, что все аналитические методики, используемые в лаборатории, прошли предварительно метрологическую оценку, как при их разработке, так и на стадии внедрения. Однако любая методика анализа может дать неудовлетворительные результаты при его плохом, нетщательном выполнении.

Все аналитические методики должны постоянно находиться под контролем!



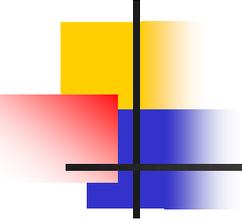
*Выделяют два вида метрологического контроля
**внутрилабораторный и внешний лабораторный
контроль***

- **Внутрилабораторный контроль** воспроизводимости основан на методах выборочного контроля качества. Доказано, что хороший выборочный метод, по которому контролируется лишь небольшая часть контролируемой партии, создает представление о качестве работ ненамного хуже, чем 100 % контроль.
- Внутрилабораторный контроль обеспечивает выдачу данных количественного анализа партии рядовых проб с точностью (воспроизводимостью) не хуже регламентируемой допусками внутрилабораторного контроля соответствующей категории анализа, причем результаты анализа могут содержать в среднем; 6,5 % статистически расходящихся, т.е. не укладывающихся в допуск, индивидуальных результатов анализа, но не более 7 % (приемочный уровень качества).
- Внутрилабораторный контроль служит одним из средств оценки качества работы лаборатории в целом (оценивается относительным числом или процентом забракованных партий анализа к общему числу партий, проанализированных лабораторией).



*Выделяют два вида метрологического контроля
внутрилабораторный и внешний лабораторный контроль*

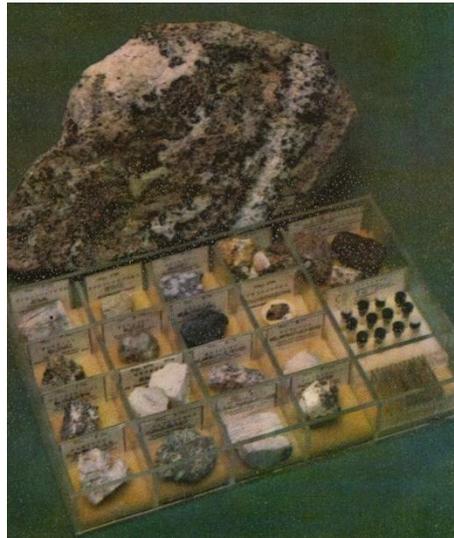
- Внешний контроль предназначен для оценки правильности результатов – точнее, для оценки систематических расхождений между результатами определений, произведенных либо в разных лабораториях, либо по разным методикам (3-5%).
- Систематические расхождения оцениваются по величине средних разностей между данными основной и контролирующей лабораторий или между данными основной и контрольной методик.
- На внешний лабораторный контроль направляют пробы, прошедшие внутренний лабораторный контроль и имеющие, следовательно, два результата анализа.

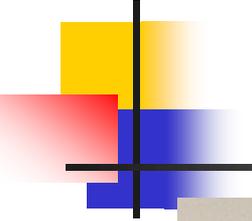


Стандартные образцы состава

- С развитием технического прогресса все в большей мере применяются физические методы изучения состава, которые являются относительными и требуют градуировки аппаратуры.
- Наряду с этим актуальными являются вопросы обеспечения единства измерений химического состава минерального сырья и объективной метрологической оценки методов анализа. Одним из способов решения этих задач является использование стандартных образцов состава (СОС) минерального сырья.
- Стандартные образцы химического состава минерального сырья представляют собой специальным образом приготовленные материалы, в которых с необходимой точностью установлено содержание всех компонентов или части их.

Стандартные образцы состава





Пробоподготовка



Пробоподготовка



23.04.2016



Томск, ТПУ, ИГНД, ГЭГХ

Пробоподготовка



23.04.2016

Томск, ТПУ, ИГНД, ГЭГХ

25