



فصل سوم: آنالیز شیمیایی نمونه ها و تحلیل دقت آنالیزهای دستگاهی

۱-۳- آماده سازی و آنالیز نمونه ها

در حقیقت بخشی از مرحله آماده سازی نمونه ها با انتخاب قطر بهینه ذرات بوسیله الک ۸۰ مش در صحرا انجام می گیرد که با توجه به موارد پر شماری که در نمونه برداری مورد نظر است یکی از بهترین اندازه ها برای نمونه ژئوشیمی است. مگر در موارد و اهداف خاصی که از الکهای با درجات مختلف و به ویژه ۴۰ مش استفاده می شود.

نمونه ها پس از کنترل نهایی شماره همراه با لیست مربوطه برای آنالیز به آزمایشگاه ارسال می شود. سیر آماده سازی نمونه ها با خردایش آغاز و با پودر کردن نمونه ها به قطر ۲۰۰ مش ادامه می یابد. نمونه ها پس از همگن سازی اولیه در حجمی حدود ۲۵ سانتی متر مکعب تا حدود ۲۰۰ مش پودر شده و ما بقی آنها به صورت بایگانی ذخیره می شود.

نوع و تعیین روش آنالیز و عناصر مورد درخواست به گسترش واحدهای سنگی گوناگون، نوع کانی سازی موجود در ناحیه مورد مطالعه و دیگر عوامل بستگی دارد. الگوهای متداول در تجزیه شیمیایی عناصر را امروزه روشهای اسپکترومتری، جذب اتمی، کالوریمتری، اسپکتروگراف تابشی و فلورسانس اشعه X تشکیل می دهند. در طرح اکتشافات ژئوشیمیایی در محدوده ۱:۲۵,۰۰۰ لنجان ۱، نمونه ها در آزمایشگاه ICP شرکت زرآما برای ۴۴ عنصر مورد آنالیز قرار گرفت که روش آنالیز عناصر و حد حساسیت آنها در جدول ۱-۳ در زیر آمده است.

۲-۳- تحلیل دقت آنالیزهای دستگاهی



جدول ۱-۳: حد حساسیت و روش آنالیز برای عناصر مختلف

Element	units	Detection limit upper	method	Element	units	Detection limit upper	method
Au	ppb	1	FA 3	Hg	ppm	0.05	IC3M
Cr	ppm	2	IC3E	Ag	ppm	0.01	IC3M
Mn	ppm	2	IC3E	As	ppm	0.5	IC3M
Ni	ppm	2	IC3E	B	ppm	0.5	IC3M
Pb	ppm	0.2	IC3E	Bi	ppm	0.1	IC3M
Sr	ppm	0.1	IC3E	Co	ppm	0.2	IC3M
Ba	ppm	0.2	IC3E	Cu	ppm	0.2	IC3M
Be	ppm	0.2	IC3E	Mo	ppm	0.1	IC3M
Ti	ppm	10	IC3E	Sb	ppm	0.1	IC3M
Fe	ppm	100	IC3E	Zn	ppm	0.2	IC3M
Al	ppm	10	IC3E	Sn	ppm	0.2	IC3M
La	ppm	10	IC3E	W	ppm	0.1	IC3M
Sc	ppm	1	IC3E	Cs	ppm	0.1	IC3M
Ca	ppm	10	IC3E	Nb	ppm	0.5	IC3M
Li	ppm	0.5	IC3E	U	ppm	0.02	IC3M
P	ppm	5	IC3E	Te	ppm	0.2	IC3M
V	ppm	2	IC3E	Cd	ppm	0.1	IC3M
Mg	ppm	10	IC3E	Rb	ppm	0.1	IC3M
K	ppm	10	IC3E	Th	ppm	0.02	IC3M
Na	ppm	10	IC3E	Y	ppm	0.05	IC3M
S	ppm	50	IC3E	Ce	ppm	0.5	IC3M
Zr	ppm	5	IC3E	Tl	ppm	0.1	IC3M

رابطه فوق مستقل از مقدار نسبی غلظت‌های اندازه گیری شده است و فقط اختلاف بین مقادیر اندازه گیری شده را جهت برآورد خطا منظور می نماید. در حالی که بزرگی مقادیر و نزدیکی یا دوری آنها از حد قابل ثبت روش آنالیز مسائل مهمی است که باید در نظر گرفته شود. در این رابطه، n تعداد نمونه های تکراری و X_1 و X_2 مقادیر عیار نمونه های اصلی و تکراری است. در روش ارائه شده توسط تامپسون و هاوارد همه این مسائل مد نظر قرار گرفته شده است. در این روش، بر روی محور افقی یک سیستم مختصات تمام لگاریتمی، میانگین جفت نمونه ها و بر روی محور قائم، قدرمطلق اختلاف بین آنها آورده شده است. خطوط مایل در این نمودار معرف دقت مورد نظر با سطح اعتماد معین است که در نمودار استاندارد معرفی شده در هندبوک خطای استاندارد معادل با ۱۰٪ می باشد. معادله این خطوط را می توان بصورت زیر تعیین نمود:

اگر میزان تغییرات انحراف معیار در غلظت‌های مختلف (S_c) را بخواهیم بصورت تابعی از غلظت (C) و انحراف معیار در غلظت

$$S_c = S_0 + K_c \quad \text{صفر } (S_0) \text{ بیان کنیم خواهیم داشت:}$$

با استفاده از رابطه $P_c = 2S_c / C$ و پارامترهای S_0 و k می توان دقت آنالیز P_c در غلظت C را با رابطه زیر تعریف نمود:



گزارش نهایی
اکتشافات ژئوشیمیایی ۱:۲۵,۰۰۰ در محدوده لنجان ۱
فصل سوم: آنالیز شیمیایی نمونه ها و تحلیل دقت آنالیزهای دستگاهی



$$P_C = 2S_0 / c + 2K$$

بنابراین، عبارت $2k$ معادل با دقتی است که در غلظتهای به اندازه کافی دور از حد قابل ثبت آنالیز، قابل دستیابی است.

تامپسون و هاوارد روابط تجربی زیر را برای رسم خطوط مایل با دقت مورد نظر و سطوح اعتماد ۹۰ درصد و ۹۹ درصد ارائه

$$\text{کرده اند: } d_{99} = 3.643(S_0 + K_c) \quad \text{و} \quad d_{90} = 2.326(S_0 + K_c)$$

برای رسم نمودار کنترلی، خطای استاندارد معادل با ۱۰ درصد در نظر گرفته شده است. لذا جهت تعیین معادله خطوط مایل و

$$\text{رسم آنها، با فرض اینکه } (S_0=0) \text{ باشد خواهیم داشت: } S_C = 0.05c$$

بدین ترتیب، با محاسبه میانگین و قدر مطلق اختلاف بین هر جفت نمونه می توان یک نقطه بر روی نمودار کنترلی در اختیار

داشت. لذا تعداد نقاطی که در نمودار فوق مشاهده می شود با تعداد جفت نمونه ها برابر خواهد بود. حال اگر مجموعه نقاط

بگونه ای در نمودار توزیع شوند که ۹۰٪ آنها زیر خط d_{90} یا ۹۹٪ آنها زیر خط d_{99} قرار گیرند، در اینصورت با اطلاعات موجود

می توان خطای آنالیز را بیش از ۱۰٪ و یا کمتر از آن دانست. البته با توجه به تعداد جفت نمونه های تکراری می توان استفاده

از هر یک از خطوط فوق را انتخاب نمود. در این نمودارها، در شرایطی که خطای آنالیز از حد استاندارد بالاتر باشد، نمی توان

درصد خطا را تعیین نمود و لازم است از نمودارهای دیگری که خطاهای بالاتر را نشان می دهند، بهره گرفت.

در این پروژه جهت تعیین خطای آنالیز، ابتدا از نمودارهای کنترلی استاندارد (با خطای ۱۰ درصد و سطوح اعتماد ۹۰ و ۹۹

درصد) استفاده شده است. در صورتیکه خطای آنالیز از ده درصد بیشتر باشد برای تعیین میزان خطا، بر اساس همان روابط بالا

نمودار دیگری ترسیم شده که فقط در سطح اعتماد ۹۰ درصد خطوط معادل با خطاهای بالاتر نیز لحاظ گردیده تا بتوان درصد

خطا را بصورت دقیق تر تعیین نمود.

به منظور کنترل دقت آزمایشگاه و ارائه نتایج تجزیه شیمیایی نمونه های ژئوشیمیایی، ۳۰ نمونه تکراری بطور کاملاً تصادفی از

نمونه های اولیه برداشت گردیده که در جدول (۳-۲) لیست این نمونه ها به همراه عیار آنها آورده شده است. کنترل خطا به دو

روش محاسباتی و گرافیکی محاسبه شده است. در جدول ۳-۳ درصد خطای آنالیز عناصر مختلف آمده است. نمودار کنترلی

متغیرهای اندازه گیری شده برای عناصر Mn و Au در اشکال ۳-۱ و ۳-۲ آمده است. مابقی نمودارها در پیوست شماره ۲

آورده شده است. البته لازم به توضیح است که قبل از هرگونه محاسبه ای، مقادیر سنسورد جایگزین شده اند.

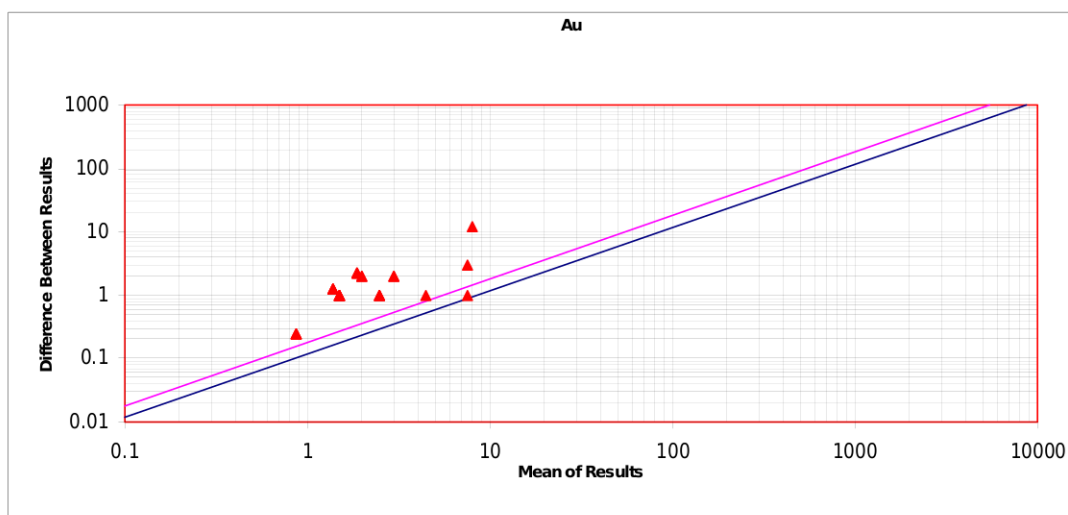


گزارش نهایی
اکتشافات ژئوشیمیایی ۱:۲۵,۰۰۰ در محدوده لنجان ۱
فصل سوم: آنالیز شیمیایی نمونه ها و تحلیل دقت آنالیزهای دستگاهی

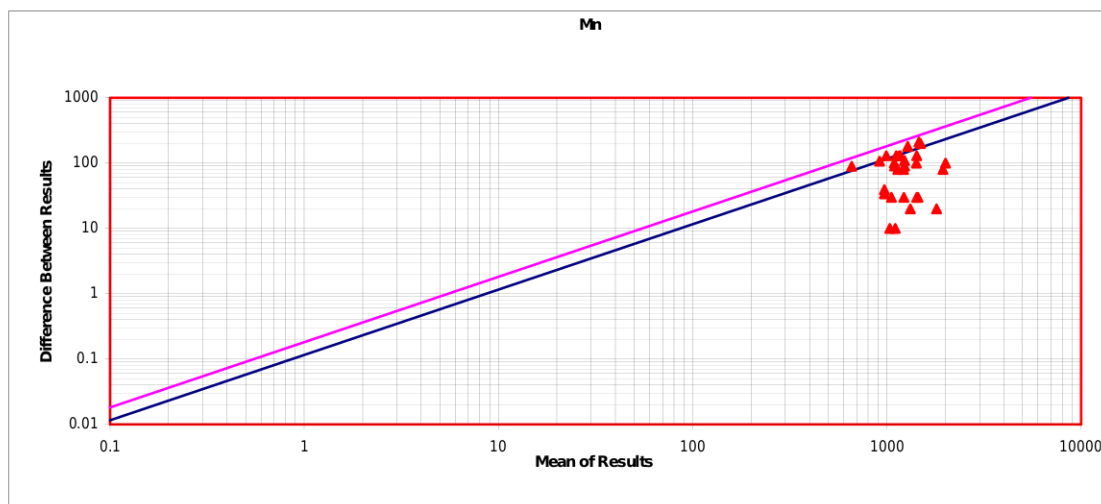


جدول ۳-۳: درصد خطای نسبی آنالیز عناصر مختلف (به روش محاسباتی)

عنصر	Au	Cr	Mn	Ni	Pb	Sr	Ba	Be	Ti	Fe	Al
خطای نسبی (%)	62.94	13.08	6.93	5.57	21.10	5.59	5.25	14.50	10.98	4.37	6.85
عنصر	La	Sc	Ca	Li	P	V	Mg	K	Na	S	Zr
خطای نسبی (%)	6.11	5.01	6.00	17.40	8.33	7.27	4.76	48.44	43.36	8.01	12.00
عنصر	Hg	Ag	As	B	Bi	Co	Cu	Mo	Sb	Zn	Sn
خطای نسبی (%)	48.21	17.66	16.32	0.00	105.99	5.79	10.02	29.15	38.83	11.96	11.80
عنصر	W	Cs	Nb	U	Te	Cd	Rb	Th	Y	Ce	Tl
خطای نسبی (%)	37.69	6.15	12.48	6.40	12.81	8.75	24.61	7.57	9.60	13.77	14.29



شکل ۳-۱: نمودارهای کنترل خطا برای عنصر طلا در محدوده ۱:۲۵,۰۰۰ لنجان ۱



شکل ۳-۲: نمودارهای کنترل خطا برای عنصر منگنز در محدوده ۱:۲۵,۰۰۰ لنجان ۱



گزارش نهایی
اکتشافات ژئوشیمیایی ۱:۲۵,۰۰۰ در محدوده لنجان ۱



فصل سوم: آنالیز شیمیایی نمونه ها و تحلیل دقت آنالیزهای دستگاهی

با توجه به این محاسبات و همچنین بر اساس مقایسه نمودارهای کنترل خطا می توان گفت که:

۱- میزان خطای اندازه گیری در مورد عناصر Mn,Ni,Sr,Ba,Fe,Al,La,Sc,Ca,P,V,Mg,S,B,Cs,U,Cd,Th,Y کمتر از ۱۰ درصد بوده که قابل قبول میباشد.

۲- میزان خطای اندازه گیری در مورد عناصر Cr,Be,Ti,Zr,Cu,Zn,Sn,Nb,Te,Ce,Tl کمی بیش از حد استاندارد (۱۰ درصد) میباشد و تا حدی قابل قبول میباشد.

۳- میزان خطای اندازه گیری در مورد عناصر Pb,Li,Ag,As,Mo,Rb بین ۱۵ تا ۲۰ درصد می باشد که با نتایج مربوط به آنها باید محتاطانه برخورد کرد.

در مورد عناصر Au,K,Na,Hg,Bi,Sb,W که میزان خطای اندازه گیری آنها بالای ۲۰ درصد می باشد در مورد بعضی از عناصر مثل طلا و جیوه می توان گفت، این خطا ممکن است به علت نزدیکی غلظت جفت نمونه های تکراری به حد تشخیص دستگاه آنالیز باشد، لیکن در مورد بقیه عناصر این خطاها خیلی بالاتر از حد استاندارد می باشد و باید مجدداً آنالیز صورت گیرد. بنابراین با این جفت نمونه های تکراری در مورد میزان خطای آنالیز این عناصر با قطعیت نمی توان سخن گفت.

با توجه به جدول ۳-۳ و نمودارهای خطا مشاهده می شود که محاسبه خطا با رابطه ۳-۱ در مقایسه با نمودارهای تامپسون- هوارث مقادیر پائین تری را ارائه نموده است. علت این اختلاف را می توان در این نکته دانست که استفاده از رابطه ۳-۱ باعث سرشکن شدن خطاهای موجود بین تمامی نمونه ها می شود. اما در نمودارهای کنترلی وجود حتی یک مورد با خطای بالا باعث تاثیر قابل توجه در خطای مجموعه داده ها می شود (خصوصاً هنگامی که تعداد زوج نمونه ها کم باشد). به عبارت دیگر در این نمودارها خطای هر جفت نمونه دارای تاثیری مستقل از سایر جفت نمونه ها می باشد. در هر صورت با توجه به خطاهای موجود می توان پردازش داده ها را انجام داد.