

## Погрешности измерений изотопов гелия

© Н.Н. Аруев, Б.С. Болтенков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: aruev.mass@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 24 ноября 2011 г.)

Представлены результаты масс-спектрометрических измерений содержания изотопов гелия в образцах алюминия, полученные в разное время и в различных условиях, а также результаты однородных измерений изотопов гелия в железомарганцевых конкрециях. Погрешности измерений содержания изотопов гелия в Al зависят от множества причин, связанных с методикой измерений, в частности, от вакуумных условий, от натекания или утечек в масс-анализаторе и системе экстракции газов, от эффекта памяти прибора по любому из изотопов гелия, от точности приготовления и сохранности во времени эталонных проб и т.д. В данном случае статистическая обработка полученных результатов с помощью различных критериев подтверждает существенную расходимость дисперсий, но не позволяет указать конкретные источники этих расхождений. При измерениях количеств изотопов гелия в железомарганцевых конкрециях измельченный образец помещается в металлическую капсулу, которая в вакууме сбрасывается в нагретый тигель, где выделяются исследуемые газы. Статистический анализ результатов измерений подтвердил предположение о том, что, если в качестве материала капсулы используется легкоплавкий Al и капсула с мелкодисперсным образцом сбрасывается в нагретый тигель, то это приводит к увеличению дисперсии и занижению результатов измерений. Вероятным механизмом этого является быстрое расплавление капсулы, выброс мелких частичек материала образца из горячей зоны реактора и их утрата. Если в качестве материала капсулы используется Ni, имеющий гораздо более высокую температуру плавления, то капсула не плавится, исследуемый материал не выбрасывается из горячей зоны, и это, по нашему мнению, показывают результаты статистического анализа.

### Введение

В практике масс-спектрометрических измерений достаточно часто встречаются ситуации, когда выполнение анализов предъявляет экспериментатору чрезвычайно высокие и жесткие требования, связанные, например, с уникальностью исследуемых образцов. В работах, которые выполнялись и выполняются с помощью магнитных резонансных масс-спектрометров (МРМС) МИ-9301 и МИ-9302 [1,2] по измерению изотопных отношений  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в твердых, жидких и газообразных пробах, основная часть образцов являются уникальными (лунный грунт, металлические фольги, экспонированные в космосе, вода из горных рек Монголии или термальных источников Исландии, железомарганцевые конкреции со дна Тихого океана, газ и пепел из действующего вулкана на Камчатке и многие другие). Поэтому особенно важное значение имеет достоверность и надежность результатов измерений этих образцов. Методика таких исследований детально отработана и включает в себя несколько этапов.

На первом этапе производится выделение газов в том числе и изотопов гелия и неона, захваченных материалом образца. В случае твердотельных образцов они подвергаются нагреву до высокой температуры ( $\sim 1300^\circ\text{C}$ ) в олуноводных или корундизовых тиглях специального реактора [3], а в случае жидких проб растворенные в воде газы выделяются из нее в системе экстракции [4]. Задачей первого этапа является максимально полное выделение газов из образцов. На втором этапе произ-

водится очистка благородных газов (изотопов гелия и неона) от химических активных (азота, кислорода,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), а также от тяжелых инертных газов (Ar, Kr, Xe) путем вымораживания и поглощения активированным углем при температуре жидкого азота. Если количества выделенных из образцов гелия и неона достаточно большие, то газовая смесь расфасовывается (третий этап) по мерным емкостям из нержавеющей стали, объемы которых известны с высокой точностью. Эти газовые смеси сохраняются до конца измерений исследуемого образца и могут использоваться для контрольных измерений или набора дополнительных статистических данных. Заметим, что в качестве меры выделенного газа авторы использовали величину  $1pv = 3.5357 \cdot 10^{13}$  атомов газа, которая соответствует количеству газа в  $1\text{mm}^3$  при давлении 1Торр и часто применяется в подобных работах. Четвертый этап включает масс-спектрометрические измерения изотопных отношений  $^3\text{He}/^4\text{He}$  и  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  с помощью МИ-9301, который при измерениях изотопов гелия может работать в двухлучевом режиме. Авторы не будут детально описывать устройство прибора и методику измерений, так как они подробно рассмотрены в работах [1–4], но заметят, что каждый цикл измерений производится по схеме: холостая проба, калибровочная (эталонная) проба, рабочая проба, калибровочная проба. Измерения содержания  $^3\text{He}$  в пробе производятся в режиме высокой разрешающей способности МИ-9301 включают в себя 6–8 записей пика  $^3\text{He}$ , что требует 10–15 мин времени и высокой стабильности всех питающих напряжений прибора. Пик  $^4\text{He}$

уверенно регистрируется статической ступенью прибора обычно один раз, так как интенсивность этого пика очень большая. На пятом этапе проводятся измерения отношения  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ , при этом гораздо выгоднее работать на двукратно ионизованных ионах  ${}^{20}\text{Ne}^{++}$ , так как отношение массы к заряду в этом случае  $m/q = 10$ , а не 20, как в случае однократно ионизованного неона, компромиссная настройка источника одновременно на ионы  ${}^4\text{He}^+$  и  ${}^{20}\text{Ne}^{++}$  приводит к меньшим погрешностям измерений. Шестой этап работы включает в себя обработку результатов измерений, статистический анализ и получение погрешностей, а также интерпретацию полученных результатов. Каждому из названных этапов соответствуют свои специфические погрешности, для обнаружения и оценки которых рассматриваются разнообразные возможные источники ошибок, изменяются условия экспериментов, проводятся контрольные опыты.

## Основы статистического анализа

Одним из критериев достоверности результатов может служить статистическая обработка экспериментальных данных и анализ полученных погрешностей. Кратко напомним основные положения процедуры статической обработки результатов измерений. При многократном измерении одной и той же эталонной величины  $x$  получаемые результаты будут иметь различные значения  $x_i$ . Из выборки проведенных  $n$  измерений можно найти среднее значение определяемой величины  $\bar{x} = (1/n) \sum_{i=1}^n x_i$  и дисперсию  $S^2 = [1/(n-1)] \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ , где  $(n-1) = f$  — число степеней свободы данной выборки [5]. По мере увеличения числа измерений  $n$  среднее выборочное значение  $\bar{x}$  и выборочная дисперсия  $S^2$  будут стремиться к неким постоянным значениям, которые являются математическим ожиданием этих величин. В случае нормального распределения погрешностей эти величины называются генеральное среднее значение  $\bar{a}$  и генеральная дисперсия  $\delta^2$ , а величины  $S = \sqrt{S^2}$   $\delta = \sqrt{\delta^2}$  — среднее квадратичное отклонение и генеральный стандарт. Они будут определять точность измерений, при этом доверительная вероятность ( $p$ ) отклонения измеряемой величины  $x$  от ее генерального среднего  $\bar{a}$  на величину не более чем  $\delta$  будет равна 0.68; вероятность отклонения на  $2\delta$  равна 0.95; а на  $3\delta$  — 0.997. Вероятность того, что отклонение измеряемой величины от генерального среднего превысит значения  $\delta$ ,  $2\delta$  и  $3\delta$ , определяется как  $(1-p)$ , равна 0.32; 0.05; 0.003 соответственно и называется уровнем значимости.

Если при измерении постоянной величины дисперсия результатов определяется только погрешностями работы измерительной аппаратуры, которая обычно указывается в паспортных данных приборов, то в качестве погрешности часто приводят величину стандартного

отклонения  $\delta$  или среднего квадратичного отклонения  $S$ . Эта случайная или статистическая погрешность может быть легко определена путем многократных измерений эталонной пробы, и при большом числе измерений  $n$  выборочная дисперсия  $S^2$  будет мало отличаться от генерального значения  $\delta^2$ . Используя эти критерии, случайные погрешности измерений могут быть оценены даже по единичным измерениям. Однако, кроме случайных погрешностей измерительной аппаратуры в результатах измерений могут содержаться и погрешности, обусловленные, например, ошибочным составом используемого эталона. Так как один и тот же эталон может использоваться в серии измерений, то он не изменит дисперсию получаемых результатов, но все окончательные значения определений будут содержать погрешность, которая называется систематической. Возможны и другие источники возникновения систематической погрешности, которые могут быть обусловлены как самой измеряемой величиной, так и методикой выполнения экспериментов.

## Погрешности, связанные с методикой проведения измерений

В качестве примера рассмотрим результаты измерений содержания изотопов гелия в твердых образцах. Такие данные необходимые при выборе материала мишеней в ядерно-физических исследованиях, при изучении солнечного и космического излучения методом „фолы“, при выборе материала капсул для исследования сыпучих материалов, подвергаемых отжигу и др. В табл. 1 представлены результаты измерений содержания изотопов гелия в алюминии различных марок, полученные в неодинаковых условиях в разное время. Для исследования каждой марки или партии Al из имеющегося материала произвольно выбирались от 10 до 20 образцов весом от 1 до 50 г каждый. Для удобства сравнения полученных результатов в табл. 1 приведены относительные концентрации изотопов гелия на единицу веса алюминия с размерностью [число атомов/грамм]. Взвешивание образцов проводилось на аналитических весах, имеющих погрешность 0.1 mg, поэтому погрешность, обусловленная этой процедурой, ничтожна и не влияет на окончательный результат. По-видимому, можно считать, что содержание изотопов гелия в Al описывается нормальным распределением со средними выборочными значениями  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$  и выборочным стандартным отклонением  $S_0$ . Так как в процессе измерений непосредственно определялось количество атомов во всей пробе, то значение  $S_0$  в  $k$  раз больше относительной величины, а ее дисперсия увеличится в  $k^2$  раз, где  $k$  — постоянное число, равное величине исследуемой алюминиевой навески в граммах. Для сравнения дисперсий эталонных и холостых проб нужна именно эта величина. При расчете  $S^2$  используем значение  $k = 25$ , равное средней навеске одного образца. Так как дисперсия эталонных проб по определению не может быть больше дисперсии

Таблица 1. Исследование чистоты материалов

Объект исследований	Результаты исследований					
	${}^3\text{He}$			${}^4\text{He}$		
	${}^3\overline{\text{He}} + S_0$ [atom/g]	$S_0^2$ [atom/g] <sup>2</sup>	$S^2 = S_0^2 \rho^2$ [atom] <sup>2</sup>	${}^4\overline{\text{He}} + S_0$ [atom/g]	$S_0^2$ [atom/g] <sup>2</sup>	$S^2 = S_0^2 \rho^2$ [atom] <sup>2</sup>
Объем выборки $n = 10-20$						
АВ-000 партия № 1	$(1.1 \pm 0.7) \cdot 10^6$	$4.9 \cdot 10^{11}$	$3.0 \cdot 10^{14}$	$(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{10}$	$1.6 \cdot 10^{19}$	$1.0 \cdot 10^{22}$
АВ-000 партия № 2	$(1.3 \pm 1.2) \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{20}$	$9.0 \cdot 10^{22}$	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$	$9.0 \cdot 10^{18}$	$5.6 \cdot 10^{21}$
А-95	$(7.0 \pm 6.9) \cdot 10^6$	$4.8 \cdot 10^{13}$	$2.9 \cdot 10^{17}$	$(9.9 \pm 3.4) \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^{19}$	$7.2 \cdot 10^{21}$
А-99	$(3.2 \pm 3.0) \cdot 10^8$	$9.0 \cdot 10^{16}$	$5.6 \cdot 10^{19}$	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{10}$	$1.6 \cdot 10^{19}$	$1.0 \cdot 10^{22}$
А-999 партия № 1	$(4.2 \pm 2.1) \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^{10}$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$(0.4 \pm 3.3) \cdot 10^9$	$1.1 \cdot 10^{19}$	$6.8 \cdot 10^{21}$
А-999 партия № 2	$(1.8 \pm 1.6) \cdot 10^9$	$2.6 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^{21}$	$(8.9 \pm 3.5) \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^{19}$	$7.6 \cdot 10^{21}$
Холостая проба $f = 30$	${}^3\overline{\text{He}} = (5.1 \pm 2.6) \cdot 10^6 \text{ atom}$		$6.7 \cdot 10^{12}$	${}^4\overline{\text{He}} = (3.0 \pm 0.9) \cdot 10^{11} \text{ atom}$		$8.1 \cdot 10^{21}$
Эталонная проба $f = 30$	${}^3\overline{\text{He}} = (5.000 \pm 0.1156) \cdot 10^6 \text{ atom}$		$1.3 \cdot 10^{12}$	${}^4\overline{\text{He}} = (5.000 \pm 0.0032) \cdot 10^{10} \text{ atom}$		$1.0 \cdot 10^{17}$

холостых проб, то проведем сравнение дисперсий с помощью одностороннего критерия Фишера с уровнем значимости 5%. Односторонний критерий значимости применяется в тех случаях, когда надо убедиться в том, что одна случайная величина заведомо больше (или меньше) другой. Смысл уровня значимости (например, 5%) выражает вероятность, которой можно или нельзя пренебречь в полученных результатах.

Дисперсии отличаются незначимо, если

$$(S_1^2/S_2^2) \leq F_{1-p}(f_1, f_2),$$

и значимо, если

$$(S_1^2/S_2^2) > F_{1-p}(f_1, f_2),$$

где  $F_{1-p}(f_1, f_2)$  — квантиль распределения Фишера для выбранного уровня значимости с числом степеней свободы  $f_1$  и  $f_2$ . Сравнивая дисперсии холостых и эталонных проб (см. табл. 1), получаем  $(S_1^2/S_2^2) \approx 5.1 > 2$  для  ${}^3\text{He}$  и  $(S_1^2/S_2^2) \approx 8.1 \cdot 10^4 > 2$  для  ${}^4\text{He}$ , так как в соответствии с табличными данными [5,6]  $F_{0.05}(30, 25) \approx 2$ . Таким образом, дисперсия холостых проб по обоим изотопам гелия значимо отличается от дисперсий эталонных проб, т.е. дисперсии определяются не погрешностями измерительной аппаратуры, а другими причинами (например, степенью откочки газовой выделительной системы или ее памятью по какому-нибудь изотопу). Далее сравним дисперсии холостых проб и минимальную дисперсию, полученную при анализе содержания гелия в алюминии. Так как заранее нельзя сказать о соотношении дисперсий этих величин, то используем двусторонний критерий Фишера. Для изотопа  ${}^3\text{He}$

имеем  $(S_1^2/S_2^2) \approx 4 > 2.1$ , а для изотопа  ${}^4\text{He}$  получаем  $(S_1^2/S_2^2) \approx 0.84 < 2.1$ , где  $F_{0.05}(25.9) \approx 2.1$  (взято из таблиц [6]). Отсюда видно, что дисперсия измерений при анализе содержания гелия в алюминии для изотопа  ${}^3\text{He}$  отличается от дисперсии холостых проб значимо, а для изотопа  ${}^4\text{He}$  — незначимо. Таким образом, полученные значения содержания  ${}^3\text{He}$  в Al и его вариации действительно отражают наличие избыточных количеств этого изотопа в материале, а вариации содержания  ${}^4\text{He}$  и его величина определяются теми же причинами, что и величина холостых проб, т.е. степенью предварительной откочки системы и эффектом памяти.

Еще одно подтверждение полученных выводов может быть получено при сравнении дисперсии измерений изотопов гелия в образцах разных марок алюминия по критерию Кохрана [5]:

$$g = [\max S_i^2 / (S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_k^2)] \leq g_{1-p}(f, k),$$

где  $g_{1-p}(f, k)$  — квантили распределения Кохрана, которые берутся из соответствующих таблиц. При выполнении этого неравенства рассматриваемые дисперсии  $S_i$  отличаются незначимо и относятся к одному распределению. Как следует из [5], квантиль Кохрана в нашем случае равен:  $g_{0.05}(9.6) = 0.3682$ . Таким образом, для изотопа  ${}^3\text{He}$  имеем  $g \approx 0.98 > 0.3682$ , т.е. дисперсии отличаются значимо и каждое исследование марок алюминия характеризуется своей величиной содержания этого изотопа гелия. Для изотопа  ${}^4\text{He}$   $g \approx 0.2123 \leq 0.3682$  дисперсии отличаются незначимо и отражают случайные вариации степени откочки вакуумной системы и ее памяти на результаты измерений. Как видно из табл. 1, количества изотопа  ${}^3\text{He}$  в образцах

различных марок Al могут отличаться в тысячи раз, и наблюдается очень неравномерное распределение гелия по материалу. Поэтому для получения достоверных результатов при измерениях  $^3\text{He}$  в Al необходимо брать такие навески материала, чтобы количества выделенного  $^3\text{He}$  превышали дисперсию результатов более, чем на  $3\delta$  (условие практической достоверности).

При использовании Al фольги для изготовления капсул, в которые помещаются навески исследуемых сыпучих материалов, это условие выполняется легко, так как дисперсия результатов о содержании гелия в сыпучих материалах определяется по большим навескам, а для изготовления капсулы используется навеска фольги в десятки и сотни раз меньшая, что соответствует уменьшению дисперсии в 100–10000 раз. В случае использования Al в качестве материала для космических и ядерно-физических исследований навески облученного материала могут быть по величине такими же маленькими как при исследованиях его чистоты, и условие практической достоверности (наблюдаемый эффект  $3\delta$ ) выполняется не всегда. В этих случаях необходимо прибегать к дополнительному статистическому анализу по критерию максимального относительного отношения [5]. Насколько нам известно, с помощью такого анализа по единичному эксперименту был впервые обнаружен эффект накопления ядер  $^3\text{He}$  и трития ( $^3\text{H}$ ) в первой пластине алюминиевых мишеней, экспонированных в космосе во время полета корабля „Союз-5“ [7]. Достоверность этого эффекта установлена с большой вероятностью ( $1 - p = 0.05$  и даже  $0.01$ ), однако оценить погрешность полученной величины по единичному эксперименту, вероятно, невозможно.

## Погрешности, обусловленные материалом капсулы

Авторы рассмотрели источники возникновения дополнительной погрешности в экспериментах, связанных с использованием эталонных газовых смесей, а также со специфическими особенностями исследованных алюминиевых образцов. Рассмотрим еще один источник возникновения погрешности, связанный с методикой измерений содержания изотопов гелия в океанических железомарганцевых конкрециях. Такие измерения позволяют получить сведения о скорости роста и возрасте конкреций [8]. Эти величины рассчитываются на основе размеров образца, его геометрического расположения в теле конкреции и измерения полного содержания изотопов гелия в данном образце. В процессе подготовки пробы весь исследуемый образец полностью измельчается, перемешивается и из него отбирается необходимая для анализа часть вещества, которая помещается в специальную капсулу. По-видимому, распределение изотопов гелия по образцу не является равномерным. Основное количество изотопа  $^3\text{He}$ , вероятно, связано с

наличием в донных осадках океана космических пылин — носителей космического гелия, а содержание  $^4\text{He}$  определяется земным происхождением и обусловлено радиоактивным распадом минералов, содержащих уран и торий. Равномерность распределения изотопов гелия в пробе определяется количеством частиц — носителей и зависит от величины навески анализируемого вещества. Методика выделения газов из образцов также может вносить некую погрешность в результаты анализов.

Выделение газов из образца производится в предварительно обезгаженном и нагретом до высокой температуры ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) олуновом или корундиновом тигле, который находится в реакторе. Если исследуемый образец состоит из металла, то благодаря высокой теплопроводности материала он быстро нагревается, плавится и происходит полное выделение газов. Если же образец представляет собой порошок, заключенный в капсулу, например, из алюминиевой фольги, то в первую очередь быстро нагревается, плавится и стягивается в каплю материал капсулы, а образец продолжает нагреваться и выделять газы. Вследствие низкой теплопроводности порошка нагрев и выделение газов из образца идут неравномерно, причем давление в реакторе часто превышает атмосферное. Выделяющиеся из образца газы создают потоки из тигля к периферии реактора, и легкие частицы материала образца могут уноситься этими потоками из зоны нагрева и оседать на более холодных стенках реактора, сохраняя в себе часть невыделенных газов. Чтобы проверить, имеет ли место предложенный механизм газовой выделенности в действительности, были проведены специальные эксперименты. В качестве объекта исследования была выбрана конкреция из рудной провинции Клариян–Клиппертон, поднятая со дна Тихого океана. Часть боковой поверхности этой конкреции весом около 20 г была тщательно измельчена и перемешана. Одна часть полученного порошка была помещена в капсулу из Al фольги (вес каждой из капсул составлял около 40 мг), другая часть порошка — в капсулу из Ni фольги (вес каждой капсулы 100 мг). При нагреве проб в Ni капсуле до температуры  $\sim 1200^\circ\text{C}$  материал капсулы не плавился, что предотвращало или существенно уменьшало выброс мелких частиц пробы из капсулы и тигля и осаждение их на более холодных частях реактора.

В табл. 2 приведены результаты исследований содержания изотопов гелия в материале конкреции, дисперсии этой величины  $S_0^2$  и дисперсии измерений количества атомов в пробе  $S^2 = p^2 S_0^2$ , где  $p$  — средняя величина навески одной пробы. Заметим, что вычисления величин, указанных в таблицах, проводились по крайней мере до третьей значащей цифры после запятой, а затем округлялись до второй значащей цифры. В таблице также приведены данные о „холостых“ пробах, когда в нагретый реактор сбрасывались пустые капсулы из Al и Ni. Проверим полученные результаты по критерию Фишера [6] путем сравнения дисперсии холостой пробы с наименьшей дисперсией измерений для капсулы из Ni

Таблица 2. Влияние методики проведения эксперимента на результаты исследований

Характеристика эксперимента	Навеска [g]	<sup>3</sup> He			<sup>4</sup> He		
		Концентрация [10 <sup>7</sup> atom/g]	S <sub>0</sub> <sup>2</sup> [10 <sup>14</sup> atom/g] <sup>2</sup>	S <sup>2</sup> [10 <sup>14</sup> atom <sup>2</sup> ]	Концентрация [10 <sup>12</sup> atom/g]	S <sub>0</sub> <sup>2</sup> [10 <sup>24</sup> atom/g] <sup>2</sup>	S <sup>2</sup> [10 <sup>24</sup> atom <sup>2</sup> ]
Капсула из алюминиевой фольги n = 10	0.7298	8.82 ± 11.8	139.24		6.94 ± 0.54	0.29	
	0.6410	15.13 ± 5.49	30.14		7.20 ± 0.28	0.08	
	0.6265	14.14 ± 6.47	41.86		6.50 ± 0.98	0.96	
	0.6268	23.05 ± 2.87	8.24		7.57 ± 0.09	0.01	
	0.5377	27.04 ± 6.84	46.79		8.22 ± 0.74	0.55	
	0.6993	23.58 ± 2.96	8.76		7.68 ± 0.20	0.04	
	0.6425	17.39 ± 3.23	10.43		7.47 ± 0.01	0.00	
	0.6358	11.35 ± 9.27	85.93		5.88 ± 1.60	2.56	
	0.3661	29.01 ± 6.52	42.51		9.21 ± 1.73	2.99	
	0.2073	36.64 ± 14.0	196.56		8.15 ± 0.66	0.44	
Среднее выборочное значение	0.5713	20.62 ± 8.23	67.83	22.14	7.48 ± 0.68	0.88	0.29
Капсула из никелевой фольги n = 7	0.6712	27.12 ± 0.55	0.30		8.95 ± 0.13	0.02	
	0.6087	32.69 ± 5.02	25.20		8.87 ± 0.20	0.04	
	0.6774	35.68 ± 8.01	84.16		8.90 ± 0.18	0.03	
	0.6770	29.31 ± 1.64	2.69		9.71 ± 0.64	0.40	
	0.6233	21.58 ± 6.09	37.86		8.81 ± 0.27	0.07	
	0.4944	22.17 ± 5.50	30.25		8.69 ± 0.38	0.18	
	0.3028	25.13 ± 2.55	6.50		9.59 ± 0.68	0.27	
Среднее выборочное значение	0.5792	27.67 ± 5.26	27.70	9.3	9.07 ± 0.33	0.17	0.056
Холостая проба n = 8	Пустая капсула	$\overline{{}^3\text{He}} = (6.15 \pm 4.30) \cdot 10^6$ atom		18.2 · 10 <sup>12</sup> atom <sup>2</sup>	$\overline{{}^4\text{He}} = (10.6 \pm 6.2) \cdot 10^{10}$ atom		38.8 · 10 <sup>20</sup> atom <sup>2</sup>
Эталонная проба f = 25		$\overline{{}^3\text{He}} = (5.000 \pm 0.115) \cdot 10^7$ atom		1.3 · 10 <sup>12</sup> atom <sup>2</sup>	$\overline{{}^4\text{He}} = (5.000 \pm 0.032) \cdot 10^{10}$ atom		1.0 · 10 <sup>17</sup> atom <sup>2</sup>

фольги:  $(S_1^2/S_2^2) > F_{1-p}(f_1, f_2)$ , где  $F_{0.05}(6, 7) \approx 3.9$ . Таким образом, для изотопа <sup>3</sup>He имеем  $(S_1^2/S_2^2) \approx 51 > 3.9$ . А для изотопа <sup>4</sup>He получаем  $(S_1^2/S_2^2) \approx 13.8 > 3.9$ . Различие дисперсий значимо, и процессы, ответственные за вариации результатов, обусловлены не изменениями вакуумных условий при откачке или эффектом памяти системы газовой выделения, а распределением изотопов гелия в материале конкреции. Этот вывод справедлив и для случая Al фольги, так как дисперсия в этом случае еще больше, чем в случае Ni фольги. Теперь сравним результаты измерений содержания изотопов гелия в материале конкреции, полученные с использованием в качестве материалов капсул Al и Ni фольг. Квантиль распределения Фишера в этом случае  $F_{0.05}(9, 6) \approx 4.2$ . Для изотопа <sup>3</sup>He имеем  $(S_1^2/S_2^2) \approx 2.45 \leq 4.2$ , т.е. различие дисперсий незначимо.

Подобным образом для изотопа <sup>4</sup>He получаем  $(S_1^2/S_2^2) \approx 5.3 > 4.2$ , т.е. различие дисперсий значимо.

На наш взгляд, эти данные показывают, что эффект частичного выброса анализируемого вещества из высокотемпературной зоны при использовании Al капсулы

проявляется по изотопу <sup>4</sup>He и не проявляется при измерениях изотопа <sup>3</sup>He. Такие различия могут иметь место в том случае, если равномерность распределения <sup>4</sup>He в веществе конкреции существенно выше, чем <sup>3</sup>He. Действительно, концентрация легкого изотопа гелия в материале конкреции примерно в 10<sup>5</sup> раз меньше, чем тяжелого изотопа, кроме того, по существующим представлениям легкий изотоп <sup>3</sup>He доставляется на Землю космическими пылинками, количество которых в анализируемом образце невелико и, как правило, не превышает 10 штук.

Сравнение средних выборочных значений концентрации изотопов гелия, полученных с использованием Al и Ni капсул, и значимость различия этих величин и подтверждает эффект частичного выброса анализируемого материала при сбрасывании алюминиевой капсулы с измельченным материалом конкреции в заранее нагретый тигель реактора. Так как для <sup>3</sup>He дисперсии отличаются незначимо, то для обеих групп данных в Al и Ni капсулах можно воспользоваться распределением Стьюдента [5]:  $|\bar{a}_1 - \bar{a}_2| \geq t_{1-p} S(1/n_1 + 1/n_2)^{1/2}$ , где  $t_{1-p}(f_1 + f_2)$  —

квантиль распределения Стьюдента для одностороннего критерия значимости  $t_{0,05}(15) = 1.75S$  — средневзвешенное стандартное отклонение для двух групп данных, равное:

$$S = \{(n_1 + n_2 - 2)[(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2]\}^{1/2} \\ = 7.73 \cdot 10^7.$$

Используя данные табл. 2 и подставляя рассчитанные значения в распределение Стьюдента, получаем  $7.05 \cdot 10^7 \geq 6.63 \cdot 10^7$ , т.е. различие средних значений  $\bar{a}_1$  и  $\bar{a}_2$  концентрации  ${}^3\text{He}$  при использовании в качестве материала капсулы Al и Ni фольги значимо.

Для изотопа  ${}^4\text{He}$  дисперсии отличаются значимо, поэтому можем воспользоваться приближенным критерием Стьюдента [5]:

$$|\bar{a}_1 - \bar{a}_2| > [v_1 t_{1(1-p)}(f_1) + v_2 t_{2(1-p)}(f_2)] / (v_1 + v_2)^{1/2},$$

где  $v_1 = S_1^2/n_1$ ,  $v_2 = S_2^2/n_2$ , а  $t_{1(1-p)}(f_1)$  и  $t_{2(1-p)}(f_2)$  — табличные значения квантилей распределения Стьюдента, равные соответственно 2.365 и 2.228.

Подставляя численные данные из табл. 2, относящиеся к  ${}^4\text{He}$ , в приближенный критерий, получаем  $1.592 \cdot 10^{12} > 0.75 \cdot 10^{12}$ , т.е. отличие средних выборочных значений концентрации  ${}^4\text{He}$  в исследованных образцах значимо, и это, по нашему мнению, еще раз подтверждает возможность частичного выброса измельченного материала из нагретой зоны реактора. Таким образом, видим, что при сбрасывании капсулы из легкоплавкого материала (Al) с измельченным образцом в горячий тигель может происходить частичный выброс исследуемого вещества, что приводит к возникновению систематической ошибки измерений и искажению результата анализа.

## Выводы

Погрешности масс-спектрометрических измерений физических величин определяются не только погрешностью измерительной аппаратуры и методикой измерений, но также внутренними свойствами и характеристиками самой исследуемой величины. Для получения достоверных результатов необходимо многократное проведение измерений и статистический анализ полученных результатов. Статистический анализ разнородных результатов о содержании изотопов гелия в различных марках алюминия показал, что погрешности этих измерений обусловлены методикой их проведения, а источниками погрешностей могут являться низкий вакуум или натекание атмосферного воздуха, эффекты памяти по какому-либо изотопу гелия в системе газовыделения или в масс-анализаторе, натекание (или утечка) в баллоны для хранения эталонных газовых смесей и др. Статистический анализ однородных данных об изотопных отношениях гелия в железомарганцевых

конкрециях подтвердил гипотезу о том, что сбрасывание исследуемого мелкодисперсного образца, находящегося в капсуле из легкоплавкого материала (Al), в предварительно нагретый тигель может приводить к частичному выбросу исследуемого вещества из горячей зоны реактора и систематическому занижению полученных результатов. Использование Al в качестве материала капсул для сыпучих материалов нежелательно, более предпочтительным является Ni.

## Список литературы

- [1] Мамырин Б.А., Шустров Б.Н., Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С. и др. // ЖТФ. 1972. Т. 42. № 12. С. 2577–2584.
- [2] Ануфриев Г.С., Блинов Л.Н., Болтенков Б.С., Мохаммад Ариф. // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 5. С. 133–136.
- [3] Ануфриев Г.С., Гартманов В.Н., Мамырин Б.А., Павлов В.П. // ПТЭ. 1977. № 1. С. 248–250.
- [4] Аруев Н.Н., Болтенков Б.С. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 7. С. 89–95.
- [5] Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 288 с.
- [6] Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. М.: Наука, 1971. 576 с.
- [7] Алимova И.А., Найденов В.О., Болтенков Б.С., Гартманов В.Н. // Космические исследования. 1971. Т. 9. № 1. С. 149–151.
- [8] Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С. // Литология и полезные ископаемые. 1966. № 5. С. 552–556.