

Р. ЮГА, Ю. ХАЛДНА

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ДОВЕРИТЕЛЬНОГО ИНТЕРВАЛА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОКОМПОНЕНТА РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

(Представил О. Эйзен)

Рентгено-флуоресцентный метод анализа можно отнести к числу самых перспективных методов неорганического анализа. Он позволяет определить большинство химических элементов. При определении микрокомпонентов этим методом особое внимание следует обратить на доверительный интервал результата анализа. Цель настоящей работы — разработка методики оценки доверительного интервала определения концентрации микрокомпонента.

При анализе рентгено-флуоресцентным методом необходимо учитывать эффект матрицы [1]. Для решения этой задачи предложено пользоваться некогерентно рассеянным на пробе характеристическим излучением анода рентгеновской трубки [2]. Тогда концентрацию C определяемого элемента можно вычислить по уравнению

$$C = KI_{\text{л}}/I_{\text{н}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{л}}$ — «чистая» (без фона) интенсивность аналитической линии определяемого элемента; $I_{\text{н}}$ — интенсивность некогерентно рассеянного излучения; K — коэффициент пропорциональности. Следует иметь в виду, что на излучение аналитической линии накладывается т. н. фоновое излучение, которым нельзя пренебречь в случае низких содержаний определяемого элемента. Тогда «чистая» интенсивность аналитической линии это — разность измеряемой интенсивности аналитической линии $i_{\text{л}}$ и интенсивности фона $i_{\text{ф}}$

$$I_{\text{л}} = i_{\text{л}} - i_{\text{ф}}. \quad (2)$$

Интенсивность фонового излучения складывается из нескольких компонентов, в числе которых превалирует некогерентно рассеянное на пробе первичное рентгеновское излучение. Интенсивность фона хорошо аппроксимируется уравнением [3]

$$i_{\text{ф}} = aI_{\text{н}} + b. \quad (3)$$

Коэффициенты a и b этой линейной зависимости определяются по холостым пробам различного химического состава. Коэффициент пропорциональности K (1) устанавливается по стандартным образцам [4]

$$K = \frac{\sum_{m=1}^n X_m^* C_m^*}{\sum_{m=1}^n (X_m^*)^2}, \quad (4)$$

где n — количество использованных стандартных образцов; C_m^* — концентрация определяемого элемента в стандартном образце m ; X_m^* — отношение интенсивности «чистой» аналитической линии к интенсивности некогерентно рассеянного излучения стандартного образца

$$X_{m}^{*}=I_{\text{л}, m}^{*}/I_{\text{н}, m}^{*} \quad (5)$$

Для оценки доверительного интервала определяемой концентрации C (1) используем закон распространения погрешностей [4]

$$E_C^2 = E_{I_{\text{л}}}^2 + E_K^2 + E_{I_{\text{н}}}^2, \quad (6)$$

где $E_{I_{\text{л}}}$, E_K и $E_{I_{\text{н}}}$ — относительные среднеквадратичные погрешности $I_{\text{л}}$ (2), K (4) и $I_{\text{н}}$ соответственно.

Рассмотрим слагаемые уравнения (6). Первое из них,

$$E_{I_{\text{л}}} = \Delta I_{\text{л}}/I_{\text{л}} = K \Delta I_{\text{л}}/C I_{\text{н}}, \quad (7)$$

содержит $\Delta I_{\text{л}}$, представляющую собой среднеквадратичную погрешность интенсивности «чистой» аналитической линии $I_{\text{л}}$. Поскольку $I_{\text{л}}$ задана уравнением (2), то по закону распространения погрешностей

$$\Delta I_{\text{л}}^2 = \Delta i_{\text{ф}}^2 + \Delta i_{\text{л}}^2. \quad (8)$$

Интенсивность фона $i_{\text{ф}}$ под аналитической линией определяется прямой (3); соответствующие параметры a и b вычисляются методом наименьших квадратов [4] с использованием значений $i_{\text{ф}}$ и $I_{\text{н}}$, измеренных при помощи ряда холостых проб различного химического состава. Вследствие неизбежной погрешности определения коэффициентов a и b необходимо рассматривать $i_{\text{ф}}$ (3) как случайную величину. Доверительный интервал для вычисленного $i_{\text{ф}}$ дан в уравнении [4]

$$S_{\text{ф}}^2 = S_0^2 + S_a^2 (I_{\text{н}} - \bar{I}_{\text{н}})^2, \quad (9)$$

где S_0 — среднеквадратичная погрешность регрессии (3); S_a — среднеквадратичная погрешность коэффициента a ; $\bar{I}_{\text{н}}$ — среднее значение аргумента $I_{\text{н}}$ при определении коэффициентов a и b по холостым пробам. Однако полуширину коридора погрешностей $S_{\text{ф}}$ (9) нельзя принимать за $\Delta i_{\text{ф}}$, так как при определении микрокомпонента в анализируемой пробе величину $I_{\text{н}}$ следует рассматривать также как случайную с относительной погрешностью $E_{I_{\text{н}}}$. Таким путем вводится дополнительная погрешность

$$\Delta I_{\text{н}} = I_{\text{н}} E_{I_{\text{н}}}. \quad (10)$$

Поскольку $S_{\text{ф}}$ (9) и $\Delta I_{\text{н}}$ (10) независимы друг от друга, то по закону распространения погрешностей

$$\Delta i_{\text{ф}}^2 = S_{\text{ф}}^2 + a^2 (\Delta I_{\text{н}})^2. \quad (11)$$

Кроме $\Delta i_{\text{ф}}$ выражение для $\Delta I_{\text{л}}$ (8) содержит также

$$\Delta i_{\text{л}} = [(C/K + a) I_{\text{н}} + b] E_{i_{\text{л}}}. \quad (12)$$

Уравнение (12) получено в результате умножения относительной погрешности $i_{\text{л}}(E_{i_{\text{л}}})$ на $i_{\text{л}}$; последняя величина легко вычисляется по уравнениям (1)–(3).

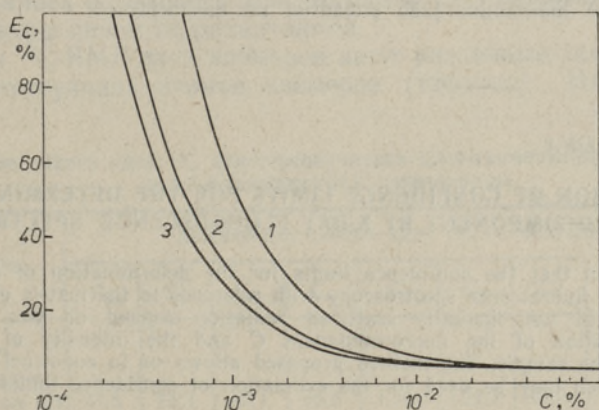
По уравнениям (9)–(12) можно вычислить $\Delta I_{\text{л}}$ (8). Следовательно, это позволяет считать решенным вопрос об оценке первого слагаемого $E_{I_{\text{л}}}$ (7) в полиноме (6). Следующий член в (6) E_K представляет собой относительную среднеквадратичную погрешность коэффициента K (4). Для линейной зависимости, проходящей через начало координат, среднеквадратичная погрешность углового коэффициента K вычисляется уравнением [4]

$$E_K^2 = \left(\sum_{m=1}^n C_m^* - K \sum_{m=1}^n X_m^* C_m^* \right) / (n-1) \sum_{m=1}^n (X_m^*)^2. \quad (13)$$

Обозначения те же, что и в уравнении (4).

Наконец, осталось последнее слагаемое в полиноме (6). Это E_{I_H} — относительная среднеквадратичная погрешность интенсивности некогерентно рассеянного излучения. Единственная возможность для оценки E_{I_H} — многократное измерение I_H в одних и тех же условиях. По этим данным легко оценить E_{I_H} , применяя стандартные процедуры математической статистики [4].

Из приведенных выше уравнений следует, что доверительный интервал определяемой по (1) концентрации C зависит от двух групп факторов. Первая из них — среднеквадратичные погрешности $E_{i_{\text{л}}}$, E_{I_H} , E_K и S_a . Вторую группу факторов представляют значения C , K , I_H , a и \bar{I}_H . Однако при определении данного микрокомпонента большинство указанных параметров задано условиями эксперимента: K , \bar{I}_H , a , S_a , E_K , $E_{i_{\text{л}}}$ и E_{I_H} . С каждой анализируемой пробой варьируются лишь два параметра: концентрация микрокомпонента C и интенсивность некогерентно рассеянного излучения I_H , отражающего свойства матрицы пробы. Поэтому доверительный интервал для C фактически является функцией двух переменных (C и I_H) при фиксированных значениях всех остальных перечисленных параметров. Задавая для I_H некоторые фиксированные значения, нередко встречающиеся у анализируемых проб, по вышеизложенной методике можно вычислить семейство кривых $E_C = F(C) |_{I_H}$. На рисунке приведены кривые



Зависимость доверительного интервала E_C от концентрации микрокомпонента C при интенсивности некогерентно рассеянного на пробе излучения 2000 (1), 4000 (2) и 6000 имп/с (3).

$E_C = F(C) |_{I_H}$ для одного микрокомпонента с параметрами $E_{i_{\text{л}}} = 0,02$, $E_{I_H} = 0,02$, $E_K = 0,005$, $K = 0,1182$, $\bar{I}_H = 4475$, $a = 0,0438$, $S_a = 0,0013$. Указанные значения параметров получили, используя выпускаемый в СССР рентгено-флуоресцентный анализатор АРФ-6. Следует отметить, что анализируемые нами на этом приборе образцы имеют интенсивность некогерентно рассеянного излучения $I_H = 2000$ — 6000 имп/с . Относительный доверительный интервал E_C расширяется с уменьшением опреде-

ляемой концентрации C (рисунок). Если предельно допустимая ширина доверительного интервала составляет 50% соответствующего значения C , то по данным, приведенным на рисунке, минимальную определяемую концентрацию можно приравнять к $(5-11) \cdot 10^{-4}\%$ по массе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М., 1979, с. 283.
2. Вайнфорднер Дж. Спектроскопические методы определения следов элементов. М., 1979, с. 369.
3. Рентгеноспектральный анализ горных пород с учетом эффекта матрицы по некогерентно рассеянному излучению. Л., 1979.
4. Доэрфель К. Статистика в аналитической химии. М., 1969.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/VI 1981

R. JUGA, Ü. HALDNA

USALDUSPIIRIDE HINDAMISE METOODIKA MIKROKOMPONENDI MÄÄRAMISEL RÖNTGENFLUORESTSENTSIMEETODIL

Mikrokomponendi määramisel röntgenfluorestsentsimeetodil, kusjuures maatriksi mõju arvestatakse proovil mittekoherentselt hajunud kiirguse järgi, sõltub analüüsi tulemuse usalduspiir mikrokomponendi kontsentratsioonist C ja hajunud kiirguse intensiivsusest I_H . Esitatud meetodika järgi on võimalik konstrueerida graafikute parv $E_C = F(C)|_{I_H}$. Nende graafikute alusel saab hinnata mikrokomponendi minimaalset kontsentratsiooni, mille määramine jääb etteantud usalduspiiridesse.

R. JUGA, Ü. HALDNA

ESTIMATION OF CONFIDENCE LIMITS FOR THE DETERMINATION OF A MICROCOMPONENT BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

It has been shown that the confidence limits for the determination of a microcomponent by the X-ray fluorescence spectroscopy with reference to the matrix effect by means of the intensity of noncoherently scattered radiation depend on two factors. They are the concentration of the microcomponent C and the intensity of the radiation I_H scattered on the sample. The method proposed allows us to construct a set of plots $E_C = F(C)|_{I_H}$ which may be used for the estimation of confidence limits for the determination of C .