

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



$$X_m^* = I_{l, m}^* / I_{n, m}^* \quad (5)$$

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

$$E_C^2 = E_{I_l}^2 + E_K^2 + E_{I_n}^2, \quad (6)$$

где  $E_{I_l}$ ,  $E_K$  и  $E_{I_n}$  — относительные среднеквадратичные погрешности  $I_l$  (2),  $K$  (4) и  $I_n$  соответственно.

Рассмотрим слагаемые уравнения (6). Первое из них,

$$E_{I_l} = \Delta I_l / I_l = K \Delta I_l / C I_n, \quad (7)$$

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

$$\Delta I_l^2 = \Delta i_\phi^2 + \Delta i_l^2. \quad (8)$$

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

$$S_\phi^2 = S_0^2 + S_a^2 (I_n - \bar{I}_n)^2, \quad (9)$$

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

$$\Delta I_n = I_n E_{I_n}. \quad (10)$$

Поскольку  $S_\phi$  (9) и  $\Delta I_n$  (10) независимы друг от друга, то по закону распространения погрешностей

$$\Delta i_\phi^2 = S_\phi^2 + a^2 (\Delta I_n)^2. \quad (11)$$

Кроме  $\Delta i_\phi$  выражение для  $\Delta I_l$  (8) содержит также

$$\Delta i_l = [(C/K + a) I_n + b] E_{i_l}. \quad (12)$$

Уравнение (12) получено в результате умножения относительной погрешности  $i_l (E_{i_l})$  на  $i_l$ ; последняя величина легко вычисляется по уравнениям (1) — (3).

По уравнениям (9) — (12) можно вычислить  $\Delta I_l$  (8). Следовательно, это позволяет считать решенным вопрос об оценке первого слагаемого  $E_{I_l}$  (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]

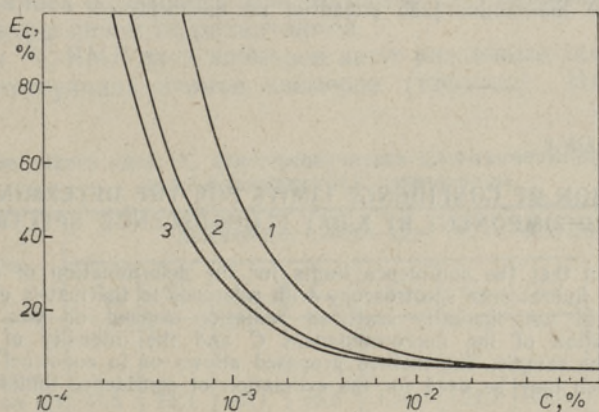


$$E_K^2 = \left( \sum_{m=1}^n C_m^* - K \sum_{m=1}^n X_m^* C_m^* \right) / (n-1) \sum_{m=1}^n (X_m^*)^2. \quad (13)$$

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  $\text{имп/с}$  (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  $I_H = 2000 - 6000 \text{ имп/с}$ . 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  $C$ .