

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ПОГРЕШНОСТЬ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Б.Д. Калинин, Р.И. Плотников

ООО «Прецизионные Технологии», Санкт-Петербург
kalinin_boris@mail.ru

Поступила в редакцию 6 октября 2010 г.

Рассматриваются вопросы количественного определения содержания примесных элементов на уровне 10^{-3} – 10^{-4} мас. % и менее (вблизи предела обнаружения элементов) в технологических продуктах и природных материалах. На примере определения хрома на уровне тысячных и десятых массовых процента в сталях показано, что основной вклад в погрешность анализа вносит остаточная погрешность градуирования, которая значительно превосходит статистическую погрешность измерений. Показаны пути снижения погрешности определения и возможности определения содержаний на уровне 10^{-3} мас. % и менее.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, следовые содержания элементов, градуировка, остаточная погрешность градуировки, статистическая и экспериментальная погрешность анализа, вклад погрешности градуировки в погрешность анализа.

Калинин Борис Дмитриевич – доктор технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано 170 печатных работ, в том числе монография и 7 изобретений и патентов.

Плотников Роберт Исаакович – кандидат технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано около 400 печатных работ, в том числе 2 монографии и 28 изобретений и патентов.

Количественное определение содержания примесей на уровне 10^{-3} – 10^{-4} мас. % и менее в технологических продуктах и природных материалах является актуальной аналитической задачей, для решения которой часто может быть использован рентгенофлуоресцентный анализ. При этом, как правило, погрешности, связанные с подготовкой проб к анализу, взаимными влияниями элементов и аппаратурной погрешностью могут быть сведены к минимуму, и основными факторами, определяющими точность получаемых результатов, являются статистическая погрешность счета импульсов в ходе градуировки и анализа и погрешность аттестации стандартных образцов (СО), используемых для градуирования.

В настоящей работе проведена теоретическая и экспериментальная оценка вклада этих факторов при определении малых содержаний хрома в сталях.

В области малых содержаний градуировочные графики линейны, они имеют вид

$$C = a_0 + a_1 I, \quad (1)$$

где C – концентрация элемента, I – скорость счета квантов в канале аналита, коэффициенты a_0 и a_1 определяются в процессе градуировки по набору градуировочных образцов (ГО) методом наименьших квадратов (Поскольку мы рассматриваем один элемент, то индекс элемента исключен; в дальнейшем индекс i относится к образцу). Физический смысл этих коэффициентов очевиден из обращенного уравнения

$$I = B + \eta_0 C, \quad (2)$$

где B – скорость счета интенсивности фона и η_0 – чувствительность при $C \rightarrow 0$, выраженная, например, в имп/с×(мас. %). Таким образом $a_0 = -B/\eta_0$ и $a_1 = 1/\eta_0$.

В ходе анализа статистическая погрешность результатов анализа образца i с содержанием аналита C при экспозиции t для абсолют-

ного режима измерений может быть найдена по выражению

$$\sigma C_{iA}^{st} = a_1 \sqrt{\frac{I_i}{t}}. \quad (3)$$

В случае обычно используемого относительного режима измерений аналитическим сигналом служит отношение скоростей счета в канале определяемого элемента для анализируемого и реперного образца I/I_0 . При определении малых содержаний элементов $I_0 \gg I$, т.е. статистической погрешностью, вносимой измерением реперного образца, можно пренебречь.

Кроме статистической погрешности измерения анализируемого образца C_{iA}^{st} в суммарную погрешность анализа входит погрешность градуировочной характеристики определяемая для уравнения (1) выражением [1, С. 74-81]

$$\sigma C_{igr} = \sigma_0 \sqrt{1 + \frac{(I_i - \bar{I})^2}{D(I)}}, \quad (4)$$

где $\bar{I}$ – среднее значение скоростей счета интенсивностей аналитической линии, измеренных от ГО, $D(I)$ – дисперсия характеризующая диапазон значений I_i , измеренных от ГО и σ_0 – остаточная погрешность градуировки.

Экспериментально остаточную погрешность градуировки можно определить по уравнению

$$\sigma C_0^{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i (a_0 + a_1 I_i - C_i)^2}{n-2}}, \quad (5)$$

где n – число ГО.

Конечно, величина C_0^{exp} , кроме статистики счета импульсов, включает и прочие погрешности эксперимента при анализе материалов – в первую очередь, погрешности аттестации градуировочных образцов.

Остаточная погрешность градуирования, обусловленная только статистикой счета импульсов при измерении градуировочных образцов, может быть оценена теоретически, аналогично формуле (3), как

$$\sigma C_0^{st} = a_1 \sqrt{\frac{\sum_i I_i}{t(n-2)}}. \quad (6)$$

Очевидно, что статистическая погрешность анализа за счет градуировки составит

$$\sigma C_{igr}^{st} = \sigma C_0^{st} \sqrt{1 + \frac{(I_i - \bar{I})^2}{D(I)}}. \quad (4a)$$

Соответственно экспериментальная погрешность анализа за счет градуировки составит

$$\sigma C_{igr}^{exp} = \sigma C_0^{exp} \sqrt{1 + \frac{(I_i - \bar{I})^2}{D(I)}}. \quad (4б)$$

Комбинируя формулы (3), (4a) и (4б), находим погрешность определения малых содержаний элементов в анализируемых образцах, обусловленную статистической погрешностью измерения анализируемых и градуировочных образцов

$$\sigma C_i^{st} = \sqrt{(\sigma C_{iA}^{st})^2 + (\sigma C_{igr}^{st})^2} \quad (7)$$

и экспериментальной погрешностью измерения

$$\sigma C_i^{exp} = \sqrt{(\sigma C_{iA}^{st})^2 + (\sigma C_{igr}^{exp})^2}. \quad (8)$$

Для проведения эксперимента использовались 8 СО углеродистых и легированных сталей из комплектов РГ24-РГ31 и РГ24а-РГ31а разработанных ЗАО «Институт стандартных образцов» (г. Екатеринбург). Измерения интенсивности (скорости счета) линии $\text{CrK}\alpha$ выполнялись на портативном сканирующем спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» (производство НПО «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург). Использовалась рентгеновская трубка с палладиевым анодом при напряжении 40 кВ и силе тока 4 мА. Экспозиция, как при градуировке, так и при анализе составляла 100 с.

В результате градуирования получено уравнение

$$C_{Cr} = -0.0184 + 0.0000197 \cdot I_{CrK\alpha} \quad (9)$$

с коэффициентом корреляции 0.9999 и остаточной дисперсией, найденной по формуле (5), $\sigma_0^{exp} = 0.00065$ мас. %. Скорость счета для реперного образца составила 76000 имп/с.

Исходные данные, полученные экспериментальные результаты и сопоставление статистических погрешностей анализа и градуировки приведены в табл. 1:

- в столбце 1 приведены шифры СО, используемых для градуировки;
- в столбце 2 – аттестованные содержания хрома (мас. %);
- в столбце 3 – измеренные скорости счета линии $\text{CrK}\alpha$ (имп/с). Дисперсия скоростей счета составила $1.0908 \cdot 10^7$, стандартное отклонение – 3302.7;
- в столбце 4 приведены статистические погрешности анализа градуировочных образцов σC_{iA}^{st} , выполненного для уравнения (3), которому соответствуют фон $B = 933$ имп/с, чувствительность $\eta_0 = 50712$ имп/с·(мас.%) и статистиче-

Таблица 1

Сопоставление погрешностей результатов градуирования и анализа (мас. %) для малых содержаний хрома в углеродистых сталях (для величин в столбцах 4-8 в скобках указаны формулы, по которым проводился расчет)

ГО	C_{iatt}	$I_p, \text{с}^{-1}$	σC_{iA}^{st} (3)	σC_{igr}^{st} (4a)	$\sigma C_{igr}^{\text{exp}}$ (4б)	σC_i^{st} (7)	σC_i^{exp} (8)	σC_i	C_{ip}	$ C_{ip} - C_{\text{iatt}} $
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
РГ24	0.0016	1019	0.000063	0.00021	0.00094	0.00022	0.00094	0.0001	0.0017	0.0001
РГ26a	0.024	2176	0.000092	0.00018	0.00080	0.00020	0.00080	0.0005	0.0247	0.0007
РГ26	0.025	2170	0.000092	0.00018	0.00080	0.00020	0.00080	0.0005	0.0247	0.0003
РГ24a	0.037	2774	0.00010	0.00016	0.00073	0.00020	0.00074	0.0005	0.0366	0.0004
РГ25	0.057	3875	0.00012	0.00015	0.00067	0.00019	0.00068	0.0005	0.0581	0.0011
РГ25a	0.06	3957	0.00012	0.00015	0.00067	0.00020	0.00068	0.0005	0.0597	0.0003
РГ28	0.135	7800	0.00017	0.00022	0.00096	0.00028	0.00098	0.0015	0.1354	0.0004
РГ28a	0.194	10755	0.00020	0.00033	0.0015	0.00039	0.00147	0.0015	0.1963	0.0023
Сред- нее	0.0668	4316	0.00013	0.00020	0.00091	0.00024	0.00092	0.00085	0.0672	0.00053

ский предел обнаружения за 100 с составляет 0.00018 мас. %;

- в столбце 5 для каждого из градуировочных образцов приведены статистические погрешности σC_{igr}^{st} , вносимые градуировкой в результаты анализа, полученные при значении остаточной погрешности $\sigma C_0^{st} = 0.000149$ мас. %, найденной по формуле (6). Расчет σC_{igr}^{st} выполнен по формуле (4a);

- в столбце 6 для каждого из градуировочных образцов приведены экспериментальные погрешности $\sigma C_{igr}^{\text{exp}}$, вносимые градуировкой в результаты анализа, полученные при значении остаточной погрешности $\sigma_0^{\text{exp}} = 0.00065$ мас. %, найденной по формуле (5). Расчет $\sigma C_{igr}^{\text{exp}}$ выполнен по формуле (4б);

- в столбце 7 приведена суммарная погрешность σC_i^{st} , включающая статистическую погрешность анализа и статистическую погрешность градуировки. Расчет σC_i^{st} выполнен по формуле (7);

- в столбце 8 приведена суммарная погрешность σC_i^{exp} , включающая статистическую погрешность анализа и экспериментальную погрешность градуировки. Расчет σC_i^{exp} выполнен по формуле (8);

- в столбце 9 приведены σC_i аттестации хрома в СО (1/2 абсолютной погрешности аттестованных значений при доверительной вероятности 0,95 в массовых процентах);

- в столбце 10 приведены результаты измерения этих образцов в режиме анализа C_{ip} по полученному градуировочному уравнению (9);

- в столбце 11 приведены расхождения результатов анализа и аттестованных содержаний хрома $|C_{ip} - C_{\text{iatt}}|$.

В табл. 1 для СО даны как погрешности анализа отдельных образцов, так и их средние значения (для столбцов 4-9, 11 усреднялись дисперсии).

Для сравнения возможностей определения низких содержаний элемента при разных вариантах градуирования, было дополнительно проведено градуирование с использованием полных комплектов СО РГ24-РГ31 и РГ24а-РГ31а с последующим проведением определения низких содержаний хрома по двум вариантам. Варианты используемых градуировочных уравнений приведены в табл. 2. В таблице приведены используемые уравнения, минимальные и максимальные содержания хрома в градуировочных образцах (C_{Min} и C_{Max} , мас. %), средние содержания хрома в используемых комплектах

Таблица 2

Варианты используемых градуировочных уравнений для определения низких содержаний хрома (мас. %) в углеродистых сталях

№ варианта	C_{Min}	C_{Max}	$\bar{C}$	σC_0^{exp}	Уравнение
1	0.0016	0.194	0.0667	0.00065	$C_{\text{Cr}} = -0.0184 + 0.0000197 \cdot I_{\text{CrKa}}$
2	0.0016	3.13	0.9052	0.014	$C_{\text{Cr}} = -0.0190 + 1.78 \cdot I_{\text{CrKa}} / I_{\text{FeK}\beta}$

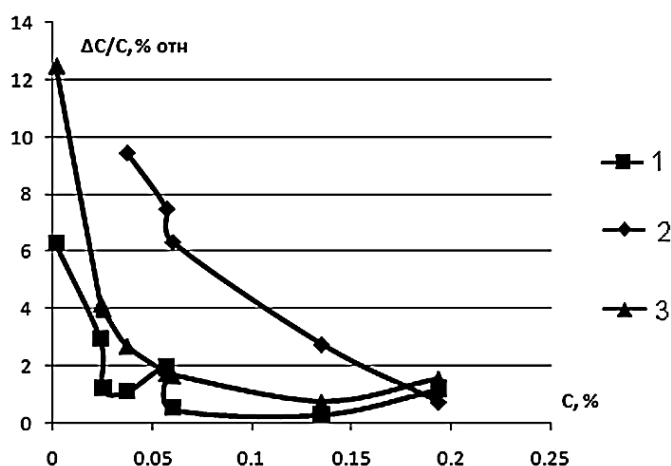


Рис. Зависимость относительных расхождений $\Delta C/C$ рассчитанных и аттестованных содержаний хрома в углеродистых сталях при определении по градуировочным уравнениям варианта 1 (1), варианта 2 (2) и относительной погрешности аттестации СО от содержания хрома в сталях (3)

ГО ($\bar{C}$, мас. %) и остаточная погрешность градуирования (σC_0^{exp}).

На рисунке представлены относительные расхождения рассчитанных содержаний хрома по уравнениям обоих вариантов. Там же приведены относительные погрешности аттестованных значений содержаний хрома в ГО при доверительной вероятности 0.95 (Датт).

Из рисунка и табл. 2 следует, что снижение среднего содержания аналита в градуировочных образцах приводит к существенному уменьшению погрешности определения малых содержаний за счет снижения погрешности, вносимой градуированием.

Из данных табл. 1 можно сделать следующие выводы.

1. При равных экспозициях средние статистические погрешности за счет градуирования существенно больше, чем за счет анализа (т.е. σC_{igr}^{st} и σC_{igr}^{exp} больше σC_{iA}^{st}).
2. Основной причиной погрешностей является низкая точность аттестации ГО (видно, что средняя квадратичная погрешность аттестации хрома σC_i практически равна среднеквадратичной погрешности анализа σC_i^{exp}).
3. Для достижения максимально возможной точности анализа малых содержаний элементов, особое внимание должно быть уделено повышению качества градуирования, т.е. к снижению его остаточной погрешности. Это достигается повышением точности аттестации градуировочных образцов и снижением статистической погрешности измерения градуировочных образцов, достигаемой увеличением экспозиции в

ходе градуирования или соответствующим увеличением кратности измерений.

4. При градуировании и последующих многократных анализах в отсутствии каких-либо погрешностей, кроме статистики, повторяемость результатов определяется только статистикой счета в ходе анализа и будет минимальной для малых (близких к нулю) содержаниях элементов. Повторные градуирования по тем же самым ГО (при отсутствии погрешностей установки образцов и аппаратурных ошибок) дадут оптимальную воспроизводимость анализа, если интенсивность линии анализируемого образца будет близка средней интенсивности ГО. При идеальной аттестации ГО правильность анализа будет соответствовать воспроизводимости измерений.

5. Учитывая, что абсолютная погрешность аттестации быстро возрастает с увеличением концентрации определяемого элемента, для анализа малых содержаний следует выбрать один ГО с концентрацией, близкой к верхнему концу диапазона и возможно большее число образцов близких к низкому краю диапазона.

6. При использовании одной и той же системы градуировочных образцов погрешность за счет качества их аттестации становится систематической и в принципе может быть учтена.

ЛИТЕРАТУРА

Долинский Е.Ф. Обработка результатов измерений. Изд-во стандартов. М., 1973. 190 с.

THE STATISTICAL ERROR X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF TRACE CONTENT.

B.D. Kalinin, R.I. Plotnikov

The problems of quantitative determination of impurities at the level of 10^{-3} – 10^{-4} % and less in technological products and natural materials are examined and discussed. By the determination of chromium at the thousands and tenths of a percent in the steel shown that the main contribution to the error analysis makes the residual error of calibration, which greatly exceeds the statistical error of measurement. The ways of reducing the error detection and the possibility of determining the contents of thousandths percent and less are demonstrated.

Key words: X-ray fluorescence analysis of trace element content, grading, residual error of calibration, statistical and experimental error analysis, the contribution of error the calibration in error analysis.