

Г.А. Ковальская

Предел обнаружения следовых элементов в образцах атмосферных аэрозолей при рентгенофлуоресцентном элементном анализе на пучках синхротронного излучения

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 29.11.2000 г.

Измерен предел обнаружения для всех исследуемых элементов при элементном анализе образцов атмосферных аэрозолей с помощью РФА СИ. Получена зависимость предела обнаружения от способа пробоотбора образцов. Проведена экспериментальная проверка нормальности распределения флуктуаций фона.

Введение

Атмосферные аэрозоли (АА) представляют собой сложную как с точки зрения химического состава, так и дисперсного состояния систему [1]. Весьма информативной характеристикой АА является элементный состав. Не будет преувеличением сказать, что в АА содержится большая часть элементов периодической системы, но некоторые из них в исчезающе малых количествах. Для решения задачи об определении источника АА большое значение имеют в том числе и элементы с малым содержанием (следовые). Поэтому важно знать метрологические характеристики анализа, и особенно предел обнаружения (ПО). Требования к метрологическим характеристикам анализа в значительной мере обусловлены спецификой такого сложного объекта, как АА, с их многоэлементностью, непредсказуемостью соотношения между элементами (разброс на несколько порядков), большим количеством следовых элементов и т.д.

Одним из ядерно-физических методов элементного анализа АА является рентгенофлуоресцентный метод с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) [2, 3]. Элементный анализ по характеристическому рентгеновскому излучению обладает возможностью одновременного определения десятков элементов независимо от того, в каком химическом соединении находится каждый элемент в исследуемом образце. В связи с относительно высокой энергией характеристических квантов, сопровождающих переход электронов на близких к ядру уровнях, метод характеризуется высокой разрешающей способностью (дискретностью характеристических сигналов) [4]. В связи с использованием синхротронного монохроматизированного рентгеновского излучения для возбуждения флуоресценции метод РФА СИ, по сравнению с классическим рентгенофлуоресцентным методом, имеет более низкое фоновое излучение и на 2–3 порядка выше чувствительность. Одним из основных достоинств РФА СИ является неразрушаемость образца при анализе, что позволяет при необходимости повторить анализ многократно. Недостатком метода, как, впрочем, и других ядерно-физических методов, является косвенный характер измерений, требующих одновременного измерения стандарта, холостой пробы (для учета фона) и исследуемого образца.

В результате измерения, в заключительной стадии анализа, имеем многокомпонентный аналитический сигнал, функционально связанный с содержанием определяемых элементов. Весь процесс измерения, основанный на счете излучаемых в характеристических линиях фотонов, носит статистический вероятностный характер. Большое значение имеет выявление общих для всех однотипных образцов особенностей метрологических характеристик конкретного метода анализа (в нашем случае РФА СИ). Важно при этом знание ПО для каждого элемента, содержащегося в образцах АА. Если рассматривать конкретное аналитическое оборудование (например, станцию элементного анализа в ИЯФ СО РАН, накопитель ВЭПП-3), то при однотипности образцов метрологические характеристики измерения элементного состава АА являются в основном функцией возможности измерительной аппаратуры и характеристики образца (тип подложки, количества собранного материала и т.д.).

Работа посвящена экспериментальному определению ПО при измерении элементного состава АА с помощью метода РФА СИ для конкретной измерительной аппаратуры и исследованию влияния на метрологические характеристики индивидуальных особенностей образцов, т.е. влияния способа пробоотбора образца. Рассмотрены два способа пробоотбора, чаще всего применяемые для получения образцов АА, – на фильтры АФА-ХА (ацетилцеллюлоза) и Ватман-41. Данная работа является попыткой обосновать возможности улучшения такой важной характеристики анализа, как ПО, с помощью выбора методики пробоотбора.

Предел обнаружения

Определение малых содержаний (следов) химических элементов в рентгеновской спектроскопии ограничено потерей визуального образа аналитической линии в спектре характеристического излучения. Сложная структура спектра, обусловленная матричными эффектами, ограничивает возможность выделения аналитического сигнала и компенсации фона. Для улучшения наблюдаемости при количественной интерпретации характеристического спектра традиционно применяется метод наименьших квадратов. В [5, 6] приведены данные по измерению ПО для нескольких

линий стандартного образца при выделении фоновой составляющей с помощью метода наименьших квадратов. В данной работе рассматривается возможность прямой статистической интерпретации данных рентгеновской спектроскопии.

По отношению к образцам АА ПО – это минимальное количество данного элемента, которое может быть обнаружено с заданной доверительной вероятностью. ПО элементного анализа рассматривается с двух точек зрения. Во-первых, чувствительность обнаружения соответствует качественному анализу и характеризуется концентрацией элемента, при которой превышение аналитической линии над фоном может быть зарегистрировано с достаточной степенью надежности. Во-вторых, предел количественного обнаружения – это наименьшая концентрация, начиная с которой коэффициент вариации не будет превышать заданной величины. При уменьшении измеряемой концентрации элемента можно наблюдать постепенный переход количественного анализа в качественный, который обусловлен ростом статистической ошибки.

Образцы АА являются тонкими образцами [7], т.е. толщина излучателя настолько мала, что можно пренебречь поглощением в нем первичного и вторичного излучений. При этом наблюдается прямая пропорциональная зависимость интенсивности линии от содержания элемента в пробе. Следовательно, для образцов АА понятие ПО концентрации i -го элемента применимо и в отношении аналитического сигнала, с которым концентрация связана линейной зависимостью. Так как определение концентрации всегда происходит на фоне сигнала холостой пробы, то ПО в единицах измерения аналитического сигнала представляет собой минимальный сигнал S_{\min} , который можно с уверенностью отличить от сигнала холостой пробы (фона) S_f . Между ПО аналитического сигнала S_{\min} и ПО концентрации C_{\min} существуют соотношения, которые выражаются через соответствующие коэффициенты инструментальной чувствительности k_i и зависят от номера элемента и параметров используемого при измерениях детектора:

$$S_i = k_i C_i.$$

Статистическое рассмотрение проблемы обнаружения следов элементов приведено в [9, 10], где сформулирована задача проверки статистической гипотезы H_0 – отсутствия аналитического сигнала (ошибка первого рода) против альтернативы H_1 о его наличии. На рис. 1 представлена графическая интерпретация предела обнаружения [10], где по оси Y отложена величина аналитического сигнала (Y_f, Y_s – средние значения фонового и аналитического сигналов).

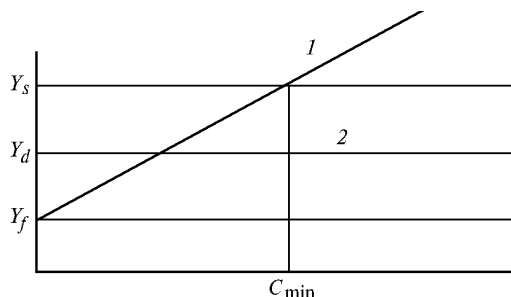


Рис. 1. Графическая интерпретация предела обнаружения: 1 – калибровочная кривая; 2 – уровень «выбраковки»

Между значениями фонового и аналитического сигналов располагается так называемый уровень выбраковки (или дискриминации) Y_b , который делит все сигналы на

2 части: $Y < Y_d$ – фон, $Y > Y_d$ – аналитический сигнал от определяемого элемента. Положение уровня выбраковки выбирают таким образом, чтобы вероятности возникновения ошибок первого (пропуск аналитического сигнала) и второго (обнаружение сигнала при отсутствии элемента в пробе) рода были одинаковы. Предполагалось, что сигналы фона и аналитические сигналы в непосредственной близости от фона распределены по одному и тому же закону.

Экспериментальное определение предела обнаружения

В связи с концепцией прямой статистической интерпретации проводилось определение величины фона при 15 параллельных измерениях чистых фильтров АФА-ХА и Ватман-41. Энергия первичного излучения составляла 25 кэВ, регистрация аналитического сигнала проводилась в 2000 энергетических каналов. В связи с тем что аналитический сигнал является интегральным, т.е. представляет собой площадь аналитической линии, то измерялся и интегральный сигнал от фонового образца. Суммирование производилось по 14 каналам (энергия порядка 170 эВ), что соответствует величине энергетического разрешения (ширина линии характеристического спектра) для используемого нами детектора. Измерен фон в области расположения основных аналитических линий – энергия от 3,5 до 15 кэВ, что составляет 70 участков спектра. В табл. 1 приведена часть результатов измерений для 11 участков спектра (как уже говорилось, в каждом участке проведены 15 параллельных измерений и суммирование по 14 каналам).

Была проведена проверка при 20 и 25 параллельных измерениях для некоторых участков спектра. Заметных расхождений в результатах статистической обработки по сравнению с 15 параллельными измерениями не выявилось.

Таблица 1

Фильтр АФА-ХА

Энергия, кэВ	\bar{S}_y , имп.	Стандартное отклонение σ , имп.	Коэффициент вариации, %
4	86	9,0	10,6
5	79	6,1	7,7
6	140	12	8,6
7	90	9,2	10,2
8	100	12	11,8
9	68	18	26,5
10	52	8,0	15,3
11	50	12	24,0
12	54	8,0	14,8
13	54	7,4	13,8
14	53	8,2	15,5

Вопрос о доверительной вероятности или надежности оценки ПО определяется выбором закона распределения. Для решения этого вопроса была проведена проверка нормальности распределения флуктуаций фона с помощью стандартной методики [10]. Была подтверждена нормальность распределения флуктуаций фона по всем измеренным участкам как для фильтра АФА-ХА, так и для Ватмана-41. Исходя из этого, при расчетах ПО был выбран доверительный интервал 3σ [11]. Расчет величины ПО для концентрации данного элемента проводился с учетом инструментальной чувствительности (исходя из градуировочной характеристики) и образца сравнения, измеряемого при тех же условиях по методике, разработанной для количественной интерпретации измеренного характеристического

спектра при элементном анализе АА [12]. Результаты расчетов ПО для различных элементов для двух видов пробоотбора приведены в табл. 2.

Таблица 2

Предел обнаружения для фильтров АФА-ХА и Ватман-41					
Элемент	$C_{\min 1}$ АФА-ХА, нг/см ²	$C_{\min 2}$ Ватман, нг/см ²	Элемент	$C_{\min 1}$ АФА-ХА, нг/см ²	$C_{\min 2}$ Ватман, нг/см ²
Ca	350	980	Zn	6,8	20
Sc	110	490	Ga	5,1	17
Ti	65	330	Ge	4,0	15
V	65	200	As	6,1	13
Cr	21	120	Se	5,0	11
Mn	25	83	Br	3,8	10
Fe	27	49	Rb	2,0	8,0
Co	11	35	Sr	2,1	7,5
Ni	9	28	Y	1,8	6,9
Cu	7,8	23	Zr	2,3	6,3

Как видно из табл. 2, ПО для образцов на Ватмане-41 в несколько раз выше, чем на АФА-ХА, что определяется большей поверхностной плотностью Ватмана (плотность АФА-ХА 2,9 мг/см², Ватмана – 8,3 мг/см²). Измерения, проведенные при различной интенсивности первичного излучения (загрузка детектора 0,3 и 0,9 кГц), дали практически одинаковые результаты.

Измерения воспроизводимости (15 параллельных измерений) различных образцов показали, что статистическая ошибка при измерении концентраций элементов зависит от отношения величины измеряемого сигнала к ПО для данного элемента и данного вида фильтра. На рис. 2 приведена зависимость воспроизводимости анализа от отношения измеренной концентрации i -го элемента к его ПО. Видно совпадение этой зависимости для образцов на фильтрах АФА-ХА и Ватман-41, несмотря на большое различие в значениях ПО.

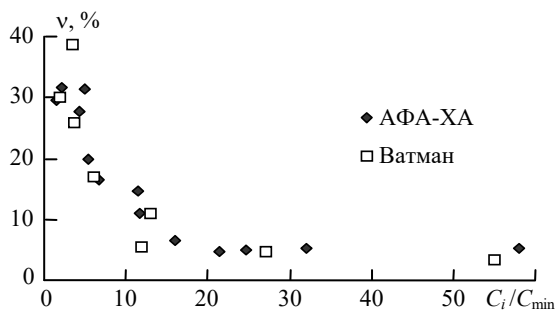


Рис. 2. Воспроизводимость анализа v в зависимости от отношения измеренной концентрации i -го элемента к его пределу обнаружения

Были проведены измерения воспроизводимости одного и того же образца АА в случае стандартно применяемой упаковки образца с помощью двух слоев майларовой пленки и без пленки. Результаты приведены в табл. 3.

Если исходить из предположения, что воспроизводимость коррелирует с отношением концентрации элемента к его ПО, то из данных табл. 3 видно, что при отсутствии упаковывающей пленки ПО для данного элемента снижа-

ется. Исключение составляют стронций и цирконий. Это можно объяснить тем, что при энергии 13–15 кэВ пленка не вносит добавление в фон, что было проверено при измерении фона от чистого фильтра с пленкой и без пленки.

Таблица 3

Элемент	Среднее значение концентрации, мкг/см ²	Воспроизводительность, стандартная упаковка, %	Воспроизводительность, без укрепляющей пленки, %
Ca	106	4,2	3,7
Cr	0,15	45	35
Zn	0,33	5,2	2,9
Se	0,003	47	31
Sr	0,069	7,9	8
Zr	0,029	17	17
Mo	0,002	64	53

Выводы

1. Для образцов атмосферных аэрозолей ПО изменяется в зависимости от параметров подложки, на которую отбираются аэрозоли.

2. ПО для данной подложки различается для разных элементов (снижается при увеличении атомного номера), что определяется инструментальной чувствительностью метода измерения.

3. Статистическая ошибка (воспроизводительность) не есть параметр метода, а зависит от отношения величины измеряемого сигнала к пределу обнаружения. При уменьшении концентрации исследуемого элемента (близко к пределу обнаружения) рост статистических ошибок приводит к переходу количественного анализа в качественный.

4. Флуктуация фона имеет нормальное (гауссово) распределение.

Работа поддержана грантом РФФИ, №98-03-32467.

- Илев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: ЛГУ, 1982. 386 с.
- Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. // Журнал аналитической химии. 1986. Т. 41. № 3. С. 389–401.
- Барышев В.Б., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. // Синхротронное излучение в геохимии. Новосибирск: Наука, 1989. С. 25–63.
- Вольдсет Р. Прикладная спектроскопия рентгеновского излучения. М.: Атомиздат, 1977. 246 с.
- Baryshev V.B., Bufetov N.S., Koutzenogii K.P., Makarov V.I., Smirnova A.I. // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. 1995. V. A 359. P. 297–301.
- Koutzenogii K.P., Bufetov N.S., Makarov V.I., Kovalskaya G.A., Smirnova A.I., Baryshev V.B. // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. 1998. V. A 495. P. 572–573.
- Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
- Афонин В.П., Гуничева Т.И. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
- Шараф М.А., Иллмен Ф.Л., Ковальски Б.П. Химометрика. Л.: Химия, 1989. 269 с.
- Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
- Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.
- Куценогий К.П., Ковальская Г.А., Смирнова А.И., Буфетов Н.С., Барышев В.Б. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. № 7. С. 820–827.

G.A. Kovalskaya. The limit of detection of trace elements in samples of atmospheric aerosols analyzed by X-ray fluorescence method.

SR XFA has been used to study detection limit for all elements upon element analysis of the samples of atmospheric aerosols. The dependence of detection limit on the method of sampling has been obtained. We have experimentally verified the normality of background fluctuations distribution.