

# ОПТИМИЗАЦИЯ ДИАПАЗОНА ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ В ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

*А.А. Мамалуй, А.И. Михайлов, Л.П. Фомина*  
*Национальный технический университет*  
*«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина*  
*E-mail: khpi.xray@gmail.com*

Предложена оптимизация диапазона измерения интегральной интенсивности аналитической линии и фонового сигнала по критерию предела обнаружения для энергодисперсионного анализа. На примере однопроцентного эталона кобальта в борной кислоте показано, что оптимальный диапазон измерений в полтора раза превосходит ширину аналитической линии на половине ее высоты.

## ВВЕДЕНИЕ

Чувствительность рентгенофлуоресцентного анализа определяется пределом обнаружения, который связан с выявлением аналитической линии примеси с наименьшей концентрацией над фоном [1].

Отличительной особенностью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа является то, что полуширина аналитической линии  $\omega$  определяется исключительно разрешением детектора и для каждого химического элемента строго постоянна. При фиксированном значении  $\omega$  выявление слабой аналитической линии в шумах фона определяется диапазоном измерения интегральной интенсивности. Если измерять интенсивность вблизи максимума, т. е. в узком диапазоне, то уменьшается общий набор импульсов и возрастает статразброс. При широком диапазоне будут захвачены удаленные от максимума участки линии, где контрастность сигнала (отношение пик/фон) стремится к нулю. Оба эти фактора затрудняют выявление аналитического сигнала. Поэтому уместно поставить вопрос об оптимизации величины диапазона измерений по какому-либо определенному критерию.

Целью работы является определение оптимального энергетического диапазона измерения интегральной интенсивности линии флуоресценции по критерию предела обнаружения.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ

Согласно статистической интерпретации, за предел обнаружения элемента  $C_{\min}$  принимается такое содержание элемента в пробе, при котором среднее значение разности между аналитическим сигналом  $N$  и фоновым сигналом  $N_{\phi}$  в  $p$  раз превышает стандартное отклонение  $\sigma_{\phi}$  фонового сигнала [1]. Значение коэффициента  $p$  определяется выбранной статистической уверенностью. При значении  $p = 3$ , которое чаще всего используется на практике, статистическая уверенность правильного обнаружения составляет 50%, а ложного – 14%.

Предел обнаружения  $C_{\min}$  определяется по формуле:

$$C_{\min} = 3 \frac{\sqrt{N_{\phi}}}{\partial N / \partial C} = \frac{3}{\sqrt{K} \partial N / \partial C}, \quad (1)$$

где  $K$  – контрастность аналитической линии (отношение пик/фон).

При расчете предела обнаружения по экспериментальному спектру рентгеновской флуоресценции измерение интегральной интенсивности аналитической линии примеси  $N$  и фона  $N_{\phi}$  выполняется в определенном интервале энергий, который связан с энергетическим разрешением спектрометра. Ясно, что, чем уже выбранный интервал, тем меньше в нем будет набрано импульсов  $N$  при одинаковом времени измерения. Это приведет к преимущественному уменьшению  $\partial N / \partial C$  по сравнению с  $\sqrt{N_{\phi}}$  в формуле (1), а следовательно, к увеличению  $C_{\min}$ . С другой стороны, необоснованное расширение энергетического интервала вызовет снижение контрастности  $K$  вследствие захвата фона  $N_{\phi}$ . Таким образом, интуитивно напрашивается решение об оптимальном интервале измерения интегральной интенсивности аналитической линии примеси и фона.

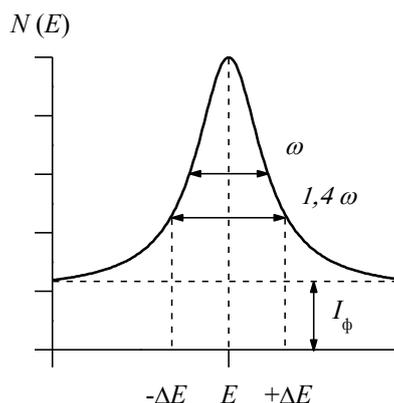


Рис. 1. Оптимальный интервал измерений интегральной интенсивности и фона

Рассмотрим задачу об оптимальном интервале измерений, задав аналитически форму линии квадратичной функцией Коши [3, 4] (рис. 1), как это принято в программах полнопрофильного анализа:

$$I(E) = I \left( 1 + \frac{E^2}{\omega/2^2} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $I$  – пиковая интенсивность;  $\omega$  – ширина линии на половине высоты.

Измерения производятся в диапазоне  $\pm\Delta E$  при  $I_\phi = \text{const}$ , т. е.

$$N = \int_{-\Delta E}^{\Delta E} I \left( 1 + \frac{E^2}{\omega/2^2} \right)^{-1} dE = I \omega \operatorname{arctg} \left( \frac{\Delta E}{\omega/2} \right), \quad (3)$$

$$N_\phi = I_\phi 2 \Delta E.$$

Подставляя (3) в (1), получаем

$$C_{\min} = \frac{3 \sqrt{I_\phi 2 \Delta E}}{I \omega \operatorname{arctg} \left( \frac{\Delta E}{\omega/2} \right)}. \quad (4)$$

Оптимизируя по величине интервала  $\Delta E$ , из условия  $\partial C_{\min} / \partial(\Delta E) = 0$  получаем уравнение:

$$\operatorname{arctg} \left( \frac{\Delta E}{\omega/2} \right) - \frac{\Delta E \omega}{\omega^2/4 + \Delta E^2} = 0. \quad (5)$$

Численное решение уравнения (5) дает оптимальный интервал измерения:  $2 \Delta E = 1,4 \omega$ . Это означает, что для модельной функции формы линии имеется оптимальный диапазон измерения интегральной интенсивности линии и фона, при котором будет достигнута наивысшая чувствительность анализа.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используем полученный теоретический ориентир для анализа экспериментального спектра. На рис. 2 приведен фрагмент спектра флуоресценции однопроцентного эталона кобальта в борной кислоте. Рентгенофлуоресценция производилась на энергодисперсионном спектрометре «Спрут-К» (производства АО «Укррентген») с SDD-детектором X-123 фирмы «Amptek» [2]. Для обработки результатов измерений использовалась фирменная программа, входящая в комплект поставки детектора.

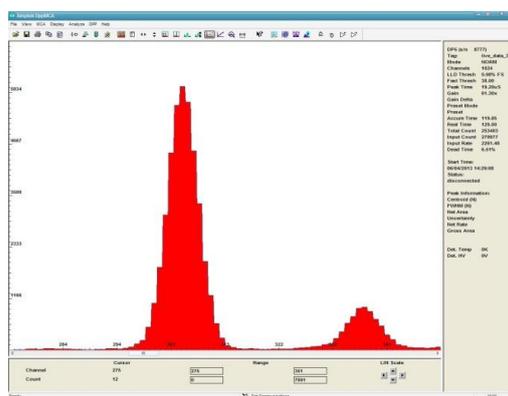


Рис. 2. Фрагмент экспериментального спектра 1%-го эталона кобальта в борной кислоте. Экспозиция 120 с. Вторичная мишень Ti/Mo

Максимум пика (см. рис. 2)  $\text{Co-K}_\alpha$  ( $E = 6,925$  кэВ) расположен в 304,66 канале, что соответствует усилению 22,7 эВ/канал. Пиковая интенсивность в канале составляла  $I = 6 \cdot 10^3$ , ширина линии на поло-

вине высоты –  $\omega = 6$  каналов. Величина невязки при аппроксимации формы экспериментальной кривой квадратичной функцией Коши не превышала 2%.

При обработке результатов эксперимента предел определения примеси рассчитывался с постепенным уменьшением диапазона измерения (таблица). Перед каждым вычислением количество каналов, в которых был зафиксирован аналитический сигнал, уменьшалось на два (по одному слева и справа). Обработка спектра была начата с заведомо широкого диапазона – 18 каналов (296–314). Слева и справа от этого участка спектра фон был одинаковый  $N_\phi = 50$  имп./канал. Результаты эксперимента и расчет предела обнаружения для каждого диапазона измерений приведены в таблице.

Как видно из таблицы, величина  $C_{\min}$ , рассчитанная по экспериментальным данным, немонотонно зависит от диапазона измерения. Наименьшее значение достигается при ширине  $1,3 \cdot \omega \dots 1,7 \cdot \omega$ , что соответствует теоретическому значению  $1,4 \cdot \omega$  при аппроксимации формы линии квадратичной функцией Коши.

Экспериментальные значения интегральной интенсивности  $N$  линии  $\text{Co-K}_\alpha$  и фона  $N_\phi$ , а также значения предела обнаружения в зависимости от ширины диапазона измерений

Каналы		Диапазон измерений	$N_\phi$ , имп.	$N$ , имп.	$C_{\min}$ , мас. %
min	max				
296	314	$3,0 \cdot \omega$	900	40690	$22,62 \cdot 10^{-4}$
297	313	$2,7 \cdot \omega$	800	40435	$21,41 \cdot 10^{-4}$
298	312	$2,3 \cdot \omega$	700	39928	$20,23 \cdot 10^{-4}$
299	311	$2,0 \cdot \omega$	600	38788	$19,24 \cdot 10^{-4}$
300	310	$1,7 \cdot \omega$	500	36473	$18,65 \cdot 10^{-4}$
301	309	$1,3 \cdot \omega$	400	32572	$18,65 \cdot 10^{-4}$
302	308	$1,0 \cdot \omega$	300	26170	$20,09 \cdot 10^{-4}$
303	307	$0,7 \cdot \omega$	200	14167	$30,38 \cdot 10^{-4}$
304	306	$0,3 \cdot \omega$	100	5980	$51,02 \cdot 10^{-4}$

## ВЫВОДЫ

При заданном качестве экспериментального спектра оптимальный выбор диапазона измерений интегральной интенсивности и фона позволяет существенно повысить чувствительность анализа.

Для получения наивысшей чувствительности выявления слабых линий при обработке спектра рекомендуется использовать ширину фильтра, равную  $\sim 1,5 \cdot \omega$ , что обеспечит наивысшую чувствительность анализа.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников // Рентгенофлуоресцентный анализ / Под ред. Н.Ф. Лосева. Новосибирск: «Наука», 1991, 171 с.
- Официальный сайт фирмы «Amptek» (США). Режим доступа к ресурсу: [www.amptek.com](http://www.amptek.com).
- И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: «Наука», 1971.

*Статья поступила в редакцию*

## **ОПТИМІЗАЦІЯ ДІАПАЗОНУ ВИМІРЮВАННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ АНАЛІТИЧНОЇ ЛІНІЇ В ЕНЕРГОДИСПЕРСІЙНОМУ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОМУ АНАЛІЗІ**

*А.О. Мамалуй, А.І. Михайлов, Л.П. Фоміна*

Запропонована оптимізація діапазону вимірювання інтегральної інтенсивності аналітичної лінії і фонових сигналів за критерієм межі виявлення для енергодисперсійного аналізу. На прикладі одновідсоткового еталона кобальту в борній кислоті показано, що оптимальний діапазон вимірювань у півтора рази переверщує ширину аналітичної лінії на половині її ширини.

## **OPTIMIZATION FOR THE RANGE OF ANALYTICAL LINE INTENSITY MEASUREMENT IN ENERGY-DISPERSION X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS**

*A.A. Mamaluy, A.I. Mikhailov, L.P. Fomina*

Optimization for the range of measuring the analytical line integral intensity and background signal has been proposed using the criterion of the detection limit for the case of energy-dispersion analysis. By the example of a standard of 1% Co solution in boron acid, it was shown, that the optimal measurement range was by a factor 1.5 higher than the analytical line full width at its half-maximum.