

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

PRECYZJA WYNIKÓW MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ I METODY JEJ PODWYŻSZENIA

1987

Zeszyt 22

<http://rcin.org.pl>

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Kazimierz STRÓŻ

**PRECYZJA WYNIKÓW
MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ
I METODY JEJ PODWYŻSZENIA**

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

Redaktor naczelny **PRAC ITME**: dr inż. **MIECZYŚLAW FRĄCKI**
Redaktor działowy zeszytu: doc. dr **ZDZIŚLAW LIBRANT**
Sekretarz redakcji: dr inż. **ŁUKASZ KACZYŃSKI**

Adres redakcji

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

PL ISSN 0209-0066

Od redakcji

Dr Kazimierz Stróż jest pracownikiem Instytutu Fizyki i Chemii Metali Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, kierowanego przez prof. dr hab. Zbigniewa Bojarskiego.

Drukowana praca stanowi rozwinięcie tematyki dysertacji doktorskiej autora, obronionej w marcu 1985 w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (promotor – doc. dr inż. Andrzej Szummer PW II M, recenzenci: doc. dr Edward Barszcz IMŻ Gliwice i doc. dr hab. inż. Jerzy Gałązka IEA Swierk).

Praca jest wykorzystywana w praktyce badawczej Zakładu Badań Strukturalnych Z-1 ITME do modyfikacji procedury pomiarowej i statystycznej kontroli wyników w ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej.

Kazimierz STRÓŻ: "Precyzja wyników mikroanalizy rentgenowskiej i metody jej podwyższenia"

Tematem pracy jest ocena precyzji ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej zarówno w przypadku wysokiej jak i niskiej statystyki zliczeń, oraz próba modyfikacji procedury pomiarowo-obliczeniowej w celu uzyskania wyższej powtarzalności wyników.

Biorąc pod uwagę rozkład Poissona i prawo propagacji błędów losowych określono teoretyczną precyzję pomiaru natężenia względnego.

Na podstawie dokładnego rozwiązania problemu przez Ancey'a, Bastenaire'a i Tixiera określono granicę stosowalności rozkładu normalnego do natężenia względnego. Wprowadzono nieobciążony estymator natężenia względnego i zmodyfikowano wzór stosowany podczas normalizacji stężeń. Zaproponowano model niestabilności urządzenia i zastosowano kompleks testów do wykrywania niestabilności i niesprawności mikroanalizatora. Przedstawiono także proste kryterium stabilności niezależne od statystyki pomiarów. W celu zmniejszenia błędów eksperymentalnych zaadaptowano procedurę Frosta.

Wykorzystując opisane procedury otrzymano precyzję doświadczalną odpowiadającą precyzji teoretycznej.

Kazimierz STRÓŻ: "The X-ray microanalysis precision and methods of its improving"

The subject matter of this work was estimation of the precision of the quantitative X-ray microanalysis in case both high and low counting statistics. A modification of the measurement-calculation procedure in order to obtain higher **repeatability** of the results was also proposed.

Starting from the Poisson distribution and the propagation law of errors the theoretical precision the measurements of relative intensity was estimated. Basing on an accurate solution of the Ancey, Bastenaire and Tixier problem the limit of normal approximation for relative intensity was defined.

The formula for concentration normalization was modified and an unbiased estimator of relative intensity was derived.

A model of instrument instability was proposed and also a set of tests for the detection of instability or inefficiency of the microanalyser was applied. A simple criterion of stability was **derived**, which was independent of the statistics of counts and measurement time. The Frost procedure for minimization of experimental errors was adopted.

Practical **application** of the worked out procedures showed that experimental precision obtained was in good agreement with the theoretical.

Казимеж СТРУЖ: "Прецизия результатов рентгеновского микроанализа и методы её повышения"

Тема работы касается оценки прецизии результатов в количественном рентгеновском микроанализе при измерениях с хорошей и слабой статистикой, а также совершенствования процедур измерений и вычислений для получения лучшей повторяемости.

Исходя из распределения Пуассона и закона переноса случайных ошибок, была определена прецизия измерений относительной интенсивности. На основе строго подхода к проблеме Анцея, Тастенера и Тиксера определена граница применения приближения Гаусса в отношении к относительной интенсивности. Введена несмещенная оценка относительной интенсивности и произведена модификация соотношения используемого для нормализации концентраций. Предложена модель нестабильности аппаратуры и применен комплекс критериев для обнаружения нестабильности и неисправности микроанализатора. Предложен также простой критерий стабильности, независимый от статистики счёта и времени измерения. Для уменьшения экспериментальных ошибок использована процедура Фроста.

Используя описанные процедуры, получена экспериментальная прецизия, соответствующая прецизии теоретической.

1. WSTĘP

W ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej stężenia badanych pierwiastków są wyznaczone na podstawie pomiarów natężeń charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Rozpatrując statystycznie cechę tego promieniowania stwierdzamy, że zarówno mierzone natężenia jak i liczone z nich zawartości pierwiastków są zmiennymi losowymi. Objawia się to rozproszeniem (dyspersją) wyników, nawet przy założeniu idealnej stabilności pracy mikroanalizatora. Jakość takich wyników nie może być oceniona tylko poprzez wyznaczenie błędów systematycznych, konieczna jest również kontrola precyzji (powtarzalności).

Przy obecnym stanie rozwoju zarówno sprzętu jak i metod korekcyjnych ZAF, błędy systematyczne są porównywalne z błędami losowymi pomiarów [1]. Stąd zainteresowanie stosowaniem metod statystycznych w tej dziedzinie należy uznać za niewystarczające. Prace dotyczące probabilistycznego aspektu mikroanalizy mają fragmentaryczny charakter i praktycznie nie są omawiane w monografiach.

W klasycznych procedurach nastajania spektrometru na analizowaną linię, podczas kontroli stabilności pracy urządzenia, w normalizacji stężeń, itp. są ukryte jeszcze pewne możliwości podwyższenia precyzji i dalszego zbliżenia się do granicy wynikającej tylko z naturalnych fluktuacji mierzonych natężeń.

Ponadto specyfika ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej powoduje, iż precyzja procesu pomiarowego uzależniona jest między innymi od doboru warunków analizy (np. czasu zliczania, napięcia przyspieszającego). Stąd każda seria pomiarowa cechuje się praktycznie odrębną precyzją. Doświadczalne oszacowanie jej wartości jest mało efektywne i standardowo przyjmuje się wartość teoretyczną [1-7] wyprowadzoną z rozkładu Poissona i prawa propagacji błędów. Podejście takie jest poprawne tylko przy stabilnej pracy aparatury i dużych liczbach zliczeń kwantów promieniowania [8-9].

W niniejszej pracy omówiono zagadnienie podwyższenia precyzji wyników mikroanalizy rentgenowskiej poprzez modyfikację procedury pomiarowo-obliczeniowej, oraz problem poprawności oceny precyzji za pomocą wzorów teoretycznych. Część wstępna (rozdziały 2+4) obejmuje definicję precyzji i jej powiązanie z dokładnością, klasyfikację źródeł rozprożeń wyników mikroanalizy oraz własności rozkładu Poissona. Kolejne rozdziały (5+10) dotyczą precyzji teoretycznej obejmującej tylko naturalne fluktuacje promieniowania rentgenowskiego. Następnie (rozdziały 11+13) są rozważane zaburzenia rozkładu Poissona i metody ich wykrycia. Na zakończenie w rozdziale 14 przedstawiono przykład zastosowania proponowanych modyfikacji.

2. POJĘCIE PRECYZJI

Niezawodność analiz chemicznych, analogicznie jak niezawodność dowolnego pomiaru, jest wyrażana poprzez precyzję oraz dokładność [5]. Poniżej dokonano wyboru kilku podstawowych pojęć ze zbioru zredagowanego przez Ku [10], zawierającego przedruki artykułów poświęconych koncepcjom i procedurom statystycznym w procesach pomiarowych.

Metoda pomiaru. Jest to w miarę możliwości jednoznaczny algorytm otrzymania wyniku. Metoda pomiaru opisuje urządzenia, stosowane oprzyrządowanie, czynności pomiarowe, kolejność i warunki, w jakich mają być wykonane. Dodatkowe uwagi dotyczące koniecznych regulacji czy korekt są integralną częścią takiego spisu.

Proces pomiarowy stanowi konkretną realizację metody pomiaru. Przybliża on tylko warunki pomiaru i jest uzależniony od sprawności oraz doświadczenia operatora, a także od konkretnego urządzenia pomiarowego. Niemożność ścisłego zdefiniowania lub wykonania wszystkich instrukcji (np. "uzyskaj ostrość obrazu") nie dyskredytuje metody pomiaru, o ile wyniki pomiaru cechują się statystyczną stabilnością.

Precyzja. Przez precyzję procesu pomiarowego rozumiemy stopień wzajemnej zgodności charakteryzujący niezależne pomiary pojedynczej wielkości uzyskane przez wielokrotne zastosowanie procesu pomiarowego przy ściśle określonych warunkach. "Precyzja jest miarą powtarzalności w rękach danego operatora" (Sheward, 1939).

Dokładność procesu pomiarowego jest określana przez stopień zgodności pojedynczego wyniku z wartością prawdziwą lub uznaną za prawdziwą. Dokładność - to statystyczna miara poprawności pomiarów obejmująca zarówno błąd systematyczny jak i precyzję.

Dokładność a precyzja. "Analityk żywotnie zainteresowany jest zarówno dokładnością jak i precyzją, ponieważ jego wynik musi być wystarczająco dokładny dla określonego celu, a nie może on osiągnąć dokładności bez precyzji, szczególnie gdy prezentowane przez niego wyniki opierają się na pojedynczym pomiarze, a wyjątkowo na więcej niż trzech pomiarach. Natomiast odbiorca analizy zainteresowany jest tylko dokładnością" (Hillebrand, 1953).

Procedura pomiarowa z małym błędem systematycznym i wysoką precyzją może być bardziej dokładna niż ta bez błędu systematycznego lecz o niskiej precyzji. Należy bowiem pamiętać, że w praktyce rzadko wykonuje się wiele takich samych pomiarów. Nie można oczekiwać, aż uzyska się przeciętnie dobry wynik, lecz pojedyncze pomiary powinny być poprawne tak często, jak jest to tylko możliwe.

Jeżeli jako miarę dokładności przyjmie się kwadrat średniego odchylenia kwadratowego od wartości prawdziwej, a jako miarę precyzji kwadrat średniego odchylenia kwadratowego od wartości przeciętnej (czyli wariancję), to ilościowo relację między tymi pojęciami opisuje wzór Gaussa:

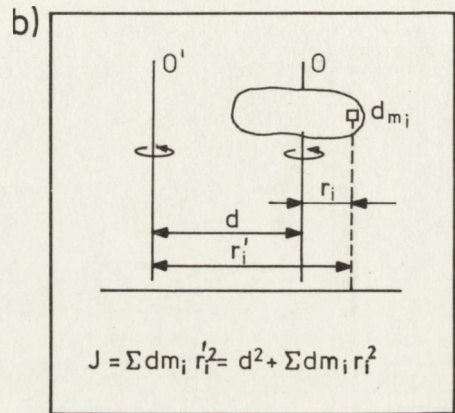
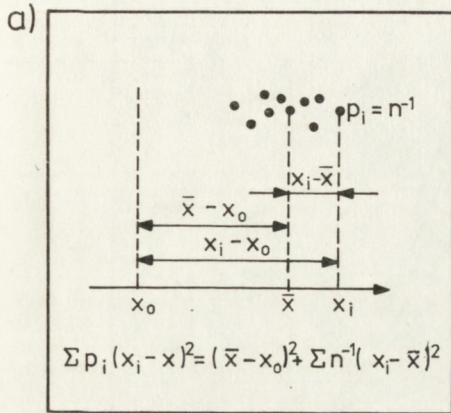
$$E(X-x_0)^2 = [E(X)-x_0]^2 + E[X-E(X)]^2 \quad (1)$$

gdzie: E - symbol uśredniania

X - wielkość mierzona; zmienna losowa

x_0 - wartość prawdziwa mierzonej wielkości

Inaczej mówiąc, dokładność jest równa sumie kwadratu błędu systematycznego i precyzji. Łatwo można zauważyć analogię do prawa Steinera (rys. 1) i nadać relacji Gaussa interpretację fizyczną przyjmując tylko, że masa ciała, którego moment bezwładności rozważamy, wynosi jeden (masa stanowi tu odpowiednik prawdopodobieństwa).



Rys. 1. Analogia pomiędzy prawem Gaussa (a), a prawem Steinera (b) po przyjęciu jednostkowej masy ciała $m=1$. Precyzja jest "momentem bezwładności" względem wartości średniej, dokładność - względem wartości prawdziwej

Miary precyzji. Definicja precyzji nie określa jednoznacznie jej miary. Praktycznie każde pojęcie statystyczne opisujące dyspersję, czyli rozproszenie zmiennej losowej, może być miernikiem precyzji. Wśród wielkości usystematyzowanych przez Eisenharta [11] znaleźć można odchylenie standardowe, wariancję, współczynnik zmienności, rozstęp, przedziały ufności.

Najważniejszą miarą precyzji procesu pomiarowego jest odchylenie standardowe $\hat{\sigma} = + \sqrt{D^2(X)}$; dodatni pierwiastek kwadratowy z wariancji:

$$D^2(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} [x - E(X)]^2 \cdot f(x) \cdot dx \quad (2)$$

gdzie: $E(X)$ - wartość przeciętna

$f(x)$ - funkcja rozkładu (gęstości) prawdopodobieństwa

Zazwyczaj nie znamy liczbowej wartości wariancji mierzonej cechy i musimy ją ocenić na podstawie m -elementowej próby. Dla rozkładu normalnego najlepszym estymatorem jest wariancja w próbie S^2 , której wartości się są liczone ze wzoru

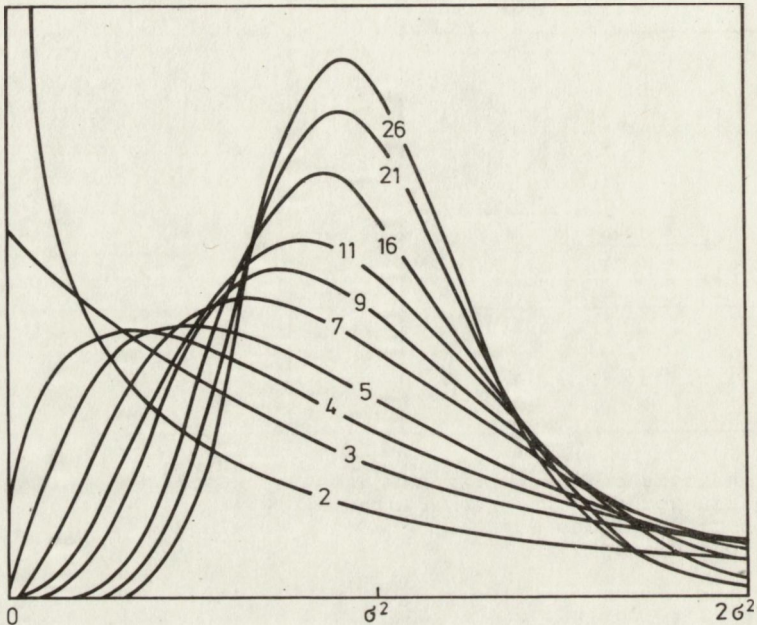
$$s^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{m(m-1)} \left[m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2 \right] \quad (3)$$

gdzie: m - liczność próby (krotność pomiaru)

\bar{x} - średnia wartość w próbie

x_i - i -ta wartość pomiaru

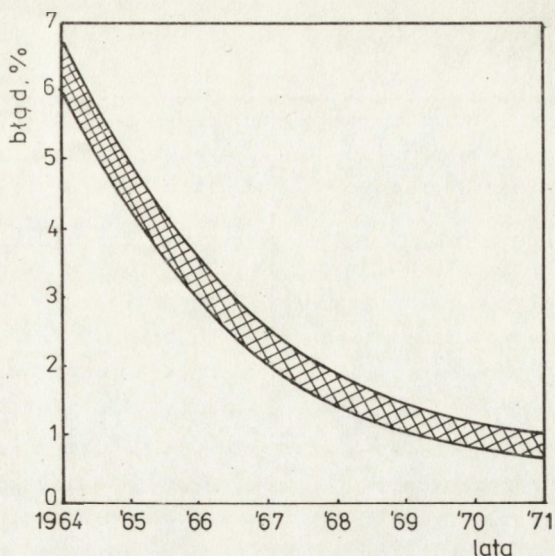
Wyniki otrzymywane ze wzoru (3) dla niezbyt dużych licznosci prób cechują się dużymi rozrzutami (rys. 2). Przykładowo, jeżeli na podstawie $m=15$ pomiarów otrzymano wynik $s=4$, to z prawdopodobieństwem 95% rzeczywiste odchylenie standardowe σ mieści się w granicach $2,96 \pm 6,32$ [12].



Rys. 2. Funkcje rozkładu statystyki S^2 dla prób o licznosci n ($2 \leq n \leq 26$), pobieranych z rozkładu normalnego $\sigma=1$ (Natrella, Eisenhart [10])

3. ŹRÓDŁA ROZPROSZEŃ WYNIKÓW W MIKROANALIZIE

Pierwsze testy i porównania ilościowych wyników mikroanalizy uzyskanych na tych samych próbkach przez różnych analityków w różnych ośrodkach badawczych ujawniły znaczne rozbieżności dochodzące do 20% [13]. Tak duże błędy przypisywano głównie metodom korekcji, co stanowiło i po dzień dzisiejszy stanowi podstawę do opracowywania coraz dokładniejszych, bardziej uzasadnionych fizycznie procedur korekcyjnych. Historyczny rozwój dokładności ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej w latach 1964-1971 (rys. 3) pokazany przez Beamana i Solosky'ego [14] świadczy, że dla cięższych pierwiastków ($Z > 10$) problem został zasadniczo rozwiązany.



Rys. 3. Wzrost dokładności mikroanalizy w latach 1964-1971. Błąd procentowy - to odchylenie standardowe od wartości prawdziwej (Beaman, Solosky [14])

Podobnie w monografii Scotta i Love'a [1] z 1983 roku ocenia się błąd systematyczny metod obliczeniowych ZAF na około 1% względny.

Nie wszystkie różnice pomiędzy wynikami mikroanalizy a rzeczywistym składem mają swoje źródła w opracowywaniu danych doświadczalnych.

Poole i Martin [13] omówili szereg błędów eksperymentalnych, a Hallermann i Picklesimer [15] skupili się na przygotowywaniu próbek do badań. Zagadnienia te nabierają szczególnej wagi podczas analizy pierwiastków lekkich [16].

Postępy w znajomości oraz umiejętności zmniejszania systematycznych błędów doświadczenia i korekcji wyników pozwalają na uzyskiwanie coraz wiarygodniejszych analiz, a zgodnie ze wzorem (1) pociąga to za sobą wzrost udziału błędów losowych w jakości rezultatów ilościowej mikroanalizy. Znaczenie precyzji pomiarów dostrzegli Belk i Clayton [17] opracowując wyniki testu przeprowadzonego w Wielkiej Brytanii w roku 1964.

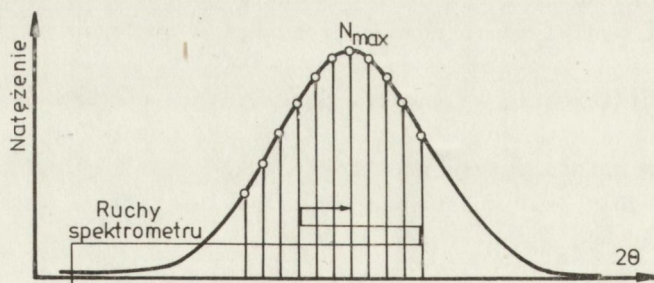
Ziebold [2] stwierdził, że chociaż permanentnie ukazują się prace dotyczące poprawek w mikroanalizie, na precyzję zwraca się niewystarczającą uwagę. W opinii autora precyzja wyników jest najczęściej zawyżana, o ile w ogóle jest podawana. Ziebold sklasyfikował parametry wpływające na precyzję i dokładność (tab. 1), a główne źródło rozbieżności pomiarów natężeń upatrywał w ogniskowaniu spektrometru rentgenowskiego (umieszczanie próbki na okręgu Rowlanda), obok naturalnych fluktuacji promieniowania rentgenowskiego.

Tablica 1. Czynniki wpływające na precyzję i dokładność w mikroanalizie rentgenowskiej (Ziebold [2])

<p><u>Precyzja:</u> pomiary, które wiążą się z rozproszeniem wśród wyników testowych bez uprzednich założeń a priori</p>	<p><u>Dokładność:</u> pomiary, które wiążą się z różnicą między średnimi wynikami testowymi a wartością prawdziwą lub założoną</p>
<p>1. Statystyka zliczeń promieniowania rtg (statystyka Poissona)</p> <p>a) sygnał od próbki</p> <p>b) sygnał od wzorca</p> <p>c) pomiary tła</p> <p>d) pomiary kalibracyjne</p> <p>2. Inne źródła rozproszenia</p> <p>a) stabilność elektroniki</p> <p>b) ustawianie próbki (powtarzalność nastawiania ostrości na OM)</p> <p>c) przygotowanie próbki</p>	<p>1. Błąd natężenia względnego k</p> <p>a) przygotowanie próbki</p> <p>b) pomiary tła</p> <p>c) błąd systemu zliczania (czas martwy, przes. chemiczne)</p> <p>2. Błędy w kalibracji</p> <p>a) metoda doświadczalna: odpowiedniość równań, niepewność składu wzorców</p> <p>b) metody obliczeniowe: odpowiedniość równań, niepewność stałych fizycznych (współczynnik absorpcji, wydajność fluorescencji)</p>

Gdy efektywna głębokość ostrości spektrometru jest mniejsza od głębokości ostrości systemu obserwacji (tj. mikroskopu świetlnego), wtedy mierzone natężenia cechują się zwiększoną dyspersją. Efekt ten jest wyraźny w urządzeniach z pionowo ustawionymi spektrometrami o małym promieniu okręgu Rowlanda [18] i powoduje dwu-, trzykrotne zwiększenie naturalnych dyspersji Poissona σ_t [2,18,19].

Poprawę uzyskuje się poszukując położenia maksimum linii emisyjnej



Rys. 4. Automatyczne poszukiwanie pików linii emisyjnej [20]

przy każdej zmianie położenia "z" próbki. Procedura taka, kłopotliwa eksperymentalnie, została wprowadzona do systemów sterowanych automatycznie [20], a jej uzasadnienie podał Ohyi [21].

Automatyczne poszukiwanie piku (rys. 4) wykorzystuje tylko informacje o największej liczbie zliczeń, natomiast dalszego postępu w otrzymaniu precyzyjniejszych wyników należy oczekiwać po badaniach zapoczątkowanych przez Frosta [22]. Autor na podstawie analizy wariancji wybierał optymalny wielomian dopasowany do danych otrzymywanych przy "step-scanningu" spektrometru przez badaną linię. Maksimum obliczone z tego wielomianu stanowiło szukane natężenie linii, a precyzja pomiaru była wyższa, niż wynikałoby to z rozkładu Poissona dla pojedynczego zliczania w pikie.

4. ROZKŁAD POISSONA

W teorii procesów stochastycznych sformułowano ogólne warunki (patrz np. [23,24]), które są idealizacją własności stacjonarnych dyskretnych zjawisk o niezależnych przyrostach, których spełnienie implikuje zachodzenie procesu Poissona. Dla ustalonego parametru t (czasu) proces ten jest zmienną losową o rozkładzie Poissona. Zjawiska emisji i detekcji fotonów promieniowania rentgenowskiego idealnie wręcz przybliżają warunki procesu Poissona, co potwierdzają między innymi dane doświadczalne Liebhafsky'ego, Pfeiffera i Zemany'ego [6] uzyskane w roku 1955.

Poniżej zestawiono najważniejsze własności zmiennej losowej o rozkładzie Poissona. Zmienna taka może przyjmować wartości dyskretne $n = 0, 1, 2, \dots$ z prawdopodobieństwem

$$P(X=n) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^n}{n!} \quad (\lambda > 0) \quad (4)$$

Dla rozkładu Poissona wariancja $D^2(X)$ jest równa wartości przeciętnej $E(X)$

$$D^2(X) = E(X) = \lambda \quad (5)$$

co stanowi najczęściej podstawę identyfikacji tego rozkładu.

Suma dwóch lub więcej niezależnych zmiennych losowych o rozkładach Poissona jest także zmienną o rozkładzie Poissona. Gdy $X=X_1+X_2$, to

$$\begin{aligned} E(X) &= E(X_1) + E(X_2) = \lambda_1 + \lambda_2 = \lambda \\ D^2(X) &= D^2(X_1) + D^2(X_2) = \lambda_1 + \lambda_2 = \lambda \end{aligned} \quad (6)$$

Prawdziwe jest również twierdzenie odwrotne.

Natomiast różnica zmiennych o rozkładach Poissona nie jest już zmienną o takim rozkładzie. Dla $X=X_1-X_2$ zachodzi bowiem

$$\begin{aligned} E(X) &= E(X_1) - E(X_2) = \lambda_1 - \lambda_2 \\ D^2(X) &= D^2(X_1) + D^2(X_2) = \lambda_1 + \lambda_2 \end{aligned} \quad (7)$$

i nie jest spełniony warunek (5). Podobnie można pokazać, że przemnożenie zmiennej przez stałą również niszczy jej charakter Poissona.

Ponadto, jeżeli mamy zbiór r zmiennych losowych o parametrach $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_r$ to prawdopodobieństwo (warunkowe), że zmienne x_i przyjmują odpowiednio wartości n_i pod warunkiem $\sum_{i=1}^r n_i = n$, opisane jest rozkładem wielomianowym:

$$P(n_1, n_2, \dots, n_r / n) = \frac{\prod_{i=1}^r (e^{-\lambda_i} \frac{\lambda_i^{n_i}}{n_i!})}{\sum_{\substack{n_1, \dots, n_r \\ (\sum n_i = n)}} \prod_{i=1}^r (e^{-\lambda_i} \frac{\lambda_i^{n_i}}{n_i!})} = n! \prod_{i=1}^r \left(\frac{p_i^{n_i}}{n_i!} \right) \quad (8)$$

gdzie $p_i = \lambda_i / \sum_{i=1}^r \lambda_i$

Rozkład Poissona jest granicznym przypadkiem rozkładu dwumianowego. Rozkład Poissona dla odpowiednio dużego parametru λ (np. $\lambda > 100$) może być dobrze aproksymowany rozkładem normalnym z zachowaniem warunku (5). Własności opisane wzorami (6,7) są oczywiście również słuszne dla rozkładu normalnego, a ponadto

$$D^2(aX) = a^2 \cdot D^2(X) \quad (a = \text{const}) \quad (9)$$

Użyteczny w dalszych rozważaniach okaże się współczynnik zmienności (względne odchylenie standardowe) zdefiniowany jako iloraz odchylenia standardowego i wartości przeciętnej, przyjmujący dla różnicy dwóch zmiennych losowych następującą postać:

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{D(X)}{E(X)} = \frac{D(X_1 - X_2)}{E(X_1 - X_2)} = \frac{[D^2(X_1) + D^2(X_2)]^{0,5}}{E(X_1) - E(X_2)} \quad (10)$$

Z punktu widzenia użytkownika, który pragnie ocenić precyzję swoich pomiarów, występowanie rozkładu Poissona jest bardzo korzystnym zjawiskiem. W tym przypadku można zrezygnować z mało skutecznego wyznaczania wariancji na podstawie próby, na rzecz oszacowania wartości przeciętnej (też na podstawie próby). Efektywność estymatora \bar{x} jest bardzo wysoka [26] i przyjęcie wyniku pojedynczego pomiaru jako przybliżenie wariancji jest równoważne próbie 1000-elementowej i zastosowaniu wzoru (3) [27]. Precyzja opisywana za pomocą wartości średniej może być uznana za wielkość teoretyczną, oczekiwaną przy niewystępowaniu zaburzeń i odchylen od rozkładu Poissona.

Precyzja teoretyczna stanowi granice, których przy danej statystyce pomiarów nie można przekroczyć, lecz do których należy dążyć, aby uzyskiwać coraz dokładniejsze i coraz poprawniej zdefiniowane wyniki ilościowej mikroanalizy.

5. PRECYZJA NATĘŻENIA WZGLĘDNEGO PRZY ZAŁOŻENIU NORMALNOŚCI ROZKŁADU

W odróżnieniu od mierzenia ciągłych wielkości fizycznych pomiar wielkości dyskretnych (zliczanie) jest dokładny. Przyjmuje się, że ilość kwantów promieniowania rentgenowskiego zliczanych w ściśle określonych warunkach nie jest obciążona błędem pomiarowym [7].

Rozrzuty w wynikach kolejnych pomiarów pochodzą tylko ze statystycznie rozpatrywanej natury tego promieniowania, a prawdopodobieństwo uzyskania poszczególnych wartości jest opisane wzorem (4).

Dla uogólnienia rozważań zrezygnujmy z pojęć "natężenie średnie" czy "krotność pomiaru" (pojęcia spotykane w pracy m. in. Kotrby [5]) i zdefiniujmy natężenie promieniowania rentgenowskiego jako iloraz całkowitej liczby zliczeń i całkowitego czasu pomiaru:

$$J = \frac{\sum N_i}{\sum t_i} = \frac{N}{t} \quad (11)$$

gdzie: J - zmienna losowa; wyznaczone natężenie
 N - zmienna losowa; całkowita liczba zliczeń
 t - stała; całkowity czas pomiaru (np. w s)

Pozwala to jednym wzorem opisać precyzję pomiaru natężenia zarówno w przypadku pojedynczego zliczania, powtarzania pomiarów w równych przedziałach czasu jak i wielokrotnego zliczania w różnych przedziałach czasowych. Korzystając z własności rozkładu Poissona i rozkładu normalnego wariancję natężenia J wyrazimy wzorem:

$$D^2(J) = t^{-2} D^2(N) = t^{-2} E(N) = t^{-1} E(J) = t^{-1} I \approx t^{-1} J \quad (12)$$

gdzie: I - stała; przeciętna wartość natężenia
 Precyzja mierzonego natężenia, tu $D^2(J)$, jest funkcją tylko całkowitego czasu pomiaru i niejako automatycznie jest wyznaczana samym pomiarem natężenia.

Stosowane do dalszych obliczeń w ilościowej mikroanalizie natężenie względne K , jako funkcja zmiennych losowych, jest również zmienną losową:

$$K = \frac{J_1 - J_2}{J_3 - J_4} \quad (13)$$

gdzie: J_1 - natężenie dla próbki zmierzone w pikie
 J_2 - natężenie dla próbki zmierzone w tle
 J_3 - natężenie dla wzorca zmierzone w pikie
 J_4 - natężenie dla wzorca zmierzone w tle

Wariancję tej zmiennej można wyznaczyć z prawa propagacji błędów losowych [25,28,29]:

$$D^2(K) = \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\partial K}{\partial J_i} \right)^2 D^2(J_i) \quad (14)$$

Podstawiając (13) po prostych obliczeniach uzyskuje się wzór:

$$D^2(K) = \sigma_K^2 = k^2 \left[\frac{t_1^{-1} I_1 + t_2^{-1} I_2}{(I_1 - I_2)^2} + \frac{t_3^{-1} I_3 + t_4^{-1} I_4}{(I_3 - I_4)^2} \right] \quad (15)$$

gdzie: I_1 - przeciętna wartość natężenia J_1
 k - "prawdziwa" wartość natężenia względnego, tj. $\frac{I_1 - I_2}{I_3 - I_4}$

Wyrażenia w nawiasie są odpowiednio kwadratami współczynników zmienności licznika i mianownika natężenia względnego (13). Stąd

$$\text{lub } D^2(K) = k^2(\vartheta_L^2 + \vartheta_M^2) \quad (16)$$

$$\vartheta_K^2 = \vartheta_L^2 + \vartheta_M^2$$

Wzory (15,16) są zarazem estymatorami wariancji natężenia względnego K , gdy wartości przeciętne natężeń zastąpimy wynikami pomiarów (realizacjami zmiennych losowych).

6. OBLICZANIE PRZEDZIAŁÓW UFNOŚCI DLA NATĘŻENIA WZGLĘDNEGO

Powszechnie stosowane prawo propagacji błędów losowych przestaje być poprawne, gdy współczynniki zmienności niezależnych zmiennych stają się zbyt duże [28,29]. Odpowiada to w danym przypadku słabej statystyce zliczeń. Ponadto zmienna losowa K nie może być nadal traktowana jako zmienna o rozkładzie normalnym. W tej sytuacji Ancey, Bastenaire i Tixier [8] zaproponowali ocenę precyzji za pomocą przedziałów ufności wyznaczanych metodą maksymalnej wiarygodności. Rozwiązali oni problem teoretycznie uzyskując uwikłane równanie, które przy pewnych założeniach prowadzi do prostego równania kwadratowego na granice przedziału ufności. Powstaje pytanie, czy to rozwiązanie asymptotyczne będzie wystarczająco dokładne przy bardzo słabej statystyce zliczeń. Sprawdzono to rozwiązując numerycznie równanie Ancey'a i współautorów. Metoda obliczeń jest opisana w pracy [27], a wydruk programu zamieszczono również w materiałach konferencyjnych [30]. Porównano wyniki obliczeń 95-procentowego przedziału ufności za pomocą dokładnego rozwiązania, rozwiązania asymptotycznego Tixiera i rozkładu normalnego.

Tablica 2. Porównanie przedziałów ufności ($\alpha=0,05$) dla

$$k = \frac{5,1-0,1}{10,5-0,5} = 0,5$$

Czas [s] $t_1=t_2=t_3=t_4$	Rozkład normalny		Rozwiązanie dokładne		Rozwiązanie asymptotyczne	
	$k_{\min.}$	$k_{\max.}$	$k_{\min.}$	$k_{\max.}$	$k_{\min.}$	$k_{\max.}$
10^0	0,0526	1,0526	0,0909	1,4986	0,0519	1,6794
$3 \cdot 10^0$	0,1973	1,8027	0,2718	1,9110	0,2407	1,9044
10^1	0,3252	1,6748	0,3524	1,7082	0,3222	1,7019
$3 \cdot 10^1$	0,4043	1,5957	0,4129	1,6053	0,4099	1,6029
10^2	0,4447	1,5553	0,4477	1,5584	0,4467	1,5575
$3 \cdot 10^2$	0,4697	1,5303	0,4706	1,5312	0,4703	1,5309
10^3	0,4825	1,5174	0,4828	1,5178	0,4827	1,5177
$3 \cdot 10^3$	0,4904	1,5096	0,4905	1,5097	0,4905	1,5096
10^4	0,4945	1,5055	0,4945	1,5056	0,4945	1,5055

W tym ostatnim przypadku granice przedziału ufności liczone ze wzoru $k = 1,96\zeta_k$, gdzie ζ_k jest wyrażone równaniem (15). Przykładowe obliczenia (tab. 2) wskazują, że dla dłuższych czasów pomiarów, tj. dla wyższej statystyki zliczeń, wszystkie trzy metody prowadzą do takiego samego wyniku (czego należało oczekiwać przy poprawności wszystkich założeń i wyprowadzeń). Różnica pomiędzy rozwiązaniem dokładnym a asymptotycznym występuje dopiero podczas granicznie niskiej statystyki zliczeń rzędu kilkunastu impulsów na pomiar. Ponadto łatwo zauważyć, że dla rozkładu normalnego szerokość przedziału ufności jest wyznaczana w zasadzie poprawnie, natomiast położenie tego przedziału powinno być przesunięte w stronę wyższych wartości.

7. GRANICA STOSOWALNOŚCI ROZKŁADU NORMALNEGO

Kombinacja liniowa zmiennych losowych o rozkładach normalnych jest również zmienną losową o takim rozkładzie. Stąd przy niezbyt niskiej statystyce zliczeń, tzn. takiej, gdy rozkład Poissona może być poprawnie aproksymowany rozkładem normalnym, tylko mianownik wyrażenia (13) może powodować zmiany charakteru rozkładu natężenia względnego.

Innymi słowy, odchylen od rozkładu normalnego natężenia względnego należy oczekiwać przy słabej statystyce pomiarów natężenia na wzorcu. Miernikiem tej statystyki jest współczynnik zmienności γ_M .

Granice stosowalności rozkładu normalnego określono następująco. Zakładano natężenie względne (kilka wartości) i dobierano czasy "pomiarów" tak, aby uzyskać określone wartości współczynników zmienności γ_L i γ_M . Następnie obliczano granice 95-procentowego przedziału ufności na podstawie rozkładu normalnego i na koniec porównywano te granice z dokładnymi obliczeniami. Tak otrzymane tablice błędów,

Tablica 3. Procentowy błąd względny szacowania górnej granicy przedziału ufności ($\alpha=0,05$) za pomocą rozkładu normalnego dla

$k = \frac{200-45}{1000-600} = 0,3975$. Wszystkie wartości ujemne; znak pominięto

$\gamma_M \backslash \gamma_L$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
0,01	0,04	0,06	0,10	0,15	0,22	0,30	0,39	0,50	0,62	0,76
0,02	0,15	0,16	0,19	0,24	0,30	0,38	0,48	0,58	0,70	0,83
0,03	0,33	0,34	0,36	0,40	0,46	0,53	0,63	0,72	0,84	0,97
0,04	0,59	0,60	0,61	0,64	0,69	0,75	0,83	0,93	1,04	1,16
0,05	0,93	0,93	0,94	0,96	1,00	1,05	1,12	1,20	1,31	1,42
0,06	1,34	1,34	1,34	1,34	1,38	1,42	1,48	1,56	1,65	1,75
0,07	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82	1,87	1,92	1,98	2,06	2,16
0,08	2,38	2,37	2,37	2,37	2,38	2,40	2,44	2,49	2,56	2,63
0,09	3,01	3,01	3,00	3,00	3,00	3,01	3,04	3,08	3,13	3,19
0,10	3,72	3,71	3,70	3,70	3,69	3,70	3,71	3,74	3,80	3,83

z których jedną przytoczono w niniejszej pracy (tab. 3), potwierdziły, że błąd aproksymacji jest w zasadzie tylko funkcją γ_M i nie zależy od mierzonego natężenia względnego k . Na tej podstawie można zaproponować kryterium stosowalności rozkładu normalnego w postaci

$$\gamma_M = \frac{(t_3^{-1}I_3 + t_4^{-1}I_4)^{0,5}}{I_3 - I_4} \leq 0,03 \quad (17)$$

wynikające z arbitralnego założenia, by błąd względny nie przekraczał -1%.

8. WPŁYW NISKIEJ STATYSTYKI NA BŁĄD SYSTEMATYCZNY POMIARU

Na podstawie badań doświadczalnych [9], przytoczonych obliczeń przedziałów ufności, a także symulacji cyfrowych pomiarów natężeń (tab. 4) należy oczekiwać, że wyniki pomiarów natężenia względnego uzyskiwane przy słabej statystyce pomiarów będą zawyżane (w sensie ich wartości średniej), czyli:

$$E(K) = E\left(\frac{J_1 - J_2}{J_3 - J_4}\right) > \frac{E(J_1) - E(J_2)}{E(J_3) - E(J_4)} = \frac{I_1 - I_2}{I_3 - I_4} = k \quad (18)$$

Tablica 4. Wartość średnia ($m=100$) i przeciętna natężenia względnego $k = \frac{5,1 - 0,1}{10,5 - 0,5} = 0,5$ dla różnych czasów zliczeń

Czas $t_1=t_2=t_3=t_4$ [s]	Symulacja k	Wartość prze- ciętna $E(K)$
10^0	0,5728	0,5765
$3 \cdot 10^0$	0,5592	0,5118
10^1	0,5083	0,5056
$3 \cdot 10^1$	0,5008	0,5017
10^2	0,5010	0,5006
$3 \cdot 10^2$	0,5008	
10^3	0,5002	
$3 \cdot 10^3$	0,5001	
10^4	0,5001	

Ilościowo problem ten sprowadza się do obliczenia wartości przeciętnej natężenia K z definicji

$$E(K) \stackrel{df}{=} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{r-s}{u-v} p_r p_s p_u p_v \quad (19)$$

gdzie: p_r, p_s, p_u, p_v - prawdopodobieństwa Poissona zakładające, że kolejne zmienne losowe J_1, J_2, J_3, J_4 przyjmą odpowiednio wartości r, s, u, v .

Dla uproszczenia przyjęto w powyższym wzorze jednostkowe czasy pomiarów. Wykonując sumowanie po wskaźnikach licznika (r, s) otrzymujemy prostszą postać wyrażenia:

$$E(K) = \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{I_3 - I_4}{u - v} p_u p_v \quad (20)$$

Wprowadzając oznaczenie

$$\frac{1}{\delta(I_3, I_4)} = \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{I_3 - I_4}{u - v} p_u p_v \quad (21)$$

można utworzyć estymator nieobciążony tzn. (takie wyrażenie losowe, którego wartość przeciętna równa jest wyznaczonej wielkości) natężenia względnego w postaci:

$$\hat{K} \stackrel{df}{=} K \cdot \delta = \frac{J_1 - J_2}{J_3 - J_4} \delta(I_3, I_4) \quad (22)$$

Dla tak skorygowanej postaci natężenia względnego, niezależnie od statystyki pomiarów, prawdziwy będzie związek

$$E(\hat{K}) = E(K) \cdot \delta = k \cdot \delta^{-1} \cdot \delta = k \quad (23)$$

Wartości liczbowe $\delta(I_3, I_4)$ wyznaczano numerycznie (przykład w tab. 5 sumując we wzorze (21) tylko te wyrazy, dla których prawdopodobieństwa p_u i p_v są większe od 10^{-19} oraz $u - v > 0$).

Tablica 5. Wartości współczynnika obciążenia $\delta(I_3 \cdot t_3, I_4 \cdot t_4)$

$I_3 t_3 \backslash I_4 t_4$	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400
100	0,9994	0,9993	0,9992	0,9991	0,9989	0,9986	0,9982	0,9972	0,9944
200	0,9993	0,9992	0,9991	0,9989	0,9986	0,9981	0,9972	0,9950	
300	0,9992	0,9991	0,9989	0,9986	0,9981	0,9973	0,9956	0,9898	
400	0,9991	0,9989	0,9986	0,9982	0,9975	0,9961	0,9924	0,9736	
500	0,9989	0,9986	0,9983	0,9976	0,9965	0,9939	0,9851		
600	0,9987	0,9983	0,9978	0,9969	0,9950	0,9898	0,9620		
700	0,9984	0,9979	0,9971	0,9957	0,9923	0,9803			
800	0,9980	0,9974	0,9962	0,9938	0,9872	0,9494			
900	0,9975	0,9966	0,9948	0,9906	0,9754				
1000	0,9970	0,9956	0,9927	0,9845	0,9357				
1100	0,9961	0,9940	0,9890	0,9704					
1200	0,9950	0,9915	0,9818	0,9208					
1300	0,9932	0,9872	0,9653						
1400	0,9904	0,9791	0,9049						

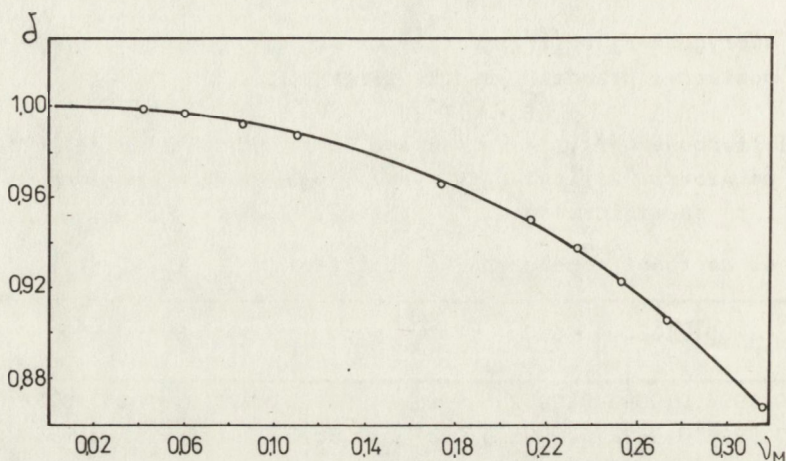
Tablica 6. Porównanie współczynników δ dla różnych natężeń i tej samej wartości współczynnika zmienności $\nu_M = 0,037$

$E(N_3)$	$E(N_4)$	δ
1000	100	0,9986
1200	200	0,9986
1400	300	0,9986
1600	400	0,9986

Można zauważyć, że współczynniki te przyjmują czasami jednakową wartość dla różnych natężeń. W takim przypadku stwierdzono, że współczynniki zmienności ν_M zmiennej losowej J_3-J_4 są równe (tab. 6). Istnieje więc zależność funkcyjna

$$\delta(I_3, I_4) = \delta(\nu_M) = f\left(\frac{\sqrt{I_3+I_4}}{I_3-I_4}\right) \quad (24)$$

umożliwiająca graficzne przedstawienie zależności. Wykres (rys. 5) uzyskano na podstawie danych zawartych w tabeli 5.



Rys. 5. Zależność współczynnika obciążenia δ od współczynnika zmienności natężenia mierzonego na wzorcu ν_M

9. PRECYZJA LICZONEGO SKŁADU I NORMALIZACJA STĘŻEŃ

Precyzja mierzonego natężenia względnego K nie jest jednoznaczna z precyzją wyznaczanych stężeń [14]. Korekcja wyników mikroanalizy (transformacja $K \rightarrow C$) wymaga obliczeń czynników poprawkowych α , które są funkcjami badanego składu. Zawartości pierwiastków szacowane na podstawie natężeń względnych są zmiennymi losowymi, więc współczynniki korekcyjne są również zmiennymi losowymi. W każdej pętli iteracyjnej przed obliczeniem α wymagana jest normalizacja do 100% stężeń uzyskanych w poprzedniej pętli.

Dotychczas stosowana powszechnie normalizacja ułamka wagowego danego pierwiastka, polegająca na zmianie proporcjonalnej do wartości tego ułamka

$$\hat{C}_j = C_j \left(\sum_{j=1}^n C_j \right)^{-1} = C_j + \left(1 - \sum_{j=1}^n C_j \right) \cdot C_j \cdot \left(\sum_{j=1}^n C_j \right)^{-1} \quad (25)$$

uzasadniona jest tylko swoją prostotą. Taki sposób kalibracji stężeń jest źródłem oscylacji i niskiej zbieżności podczas korekcji wyników mikroanalizy, dla których $\sum k_j$ znacznie różni się od jedności. Łatwo

to wyjaśnić na przykładzie układu dwuskładnikowego, w którym analizowana linia pierwiastka A jest silnie absorbowana przez pierwiastek B i $k_B \approx C_B$, a $k_A \ll C_A$. Przyjmując natężenia względne jako zerowe przybliżenie wyznaczanych stężeń i normalizując je według wzoru (25) otrzymamy oszacowanie składu z zawyżoną oceną zawartości pierwiastka absorbującego (B). To pociągnie za sobą zawyżenie czynnika korekcyjnego pierwiastka A (pozornie wyższa absorpcja) i zbyt wysoką jego zawartość w tzw. pierwszym przybliżeniu. W konsekwencji pierwiastek B będzie oceniony poniżej rzeczywistej zawartości, współczynnik korekcji pierwiastka A będzie tym razem zaniżony i po dwóch iteracjach otrzymamy dla odmiany zaniżoną zawartość silnie absorbowanego pierwiastka. Chociaż oscylacje takie mają zanikający charakter, wydłużają w niektórych przypadkach kilkakrotnie czas obliczeń.

Przyspieszenia zbieżności metod korekcji szukano w rezygnacji z prostej metody iteracji (metody kolejnych przybliżeń) na rzecz np. metody Wagsteina [31], gdzie n-przybliżenie składu jest dokonywane na podstawie oszacowania stężeń n-1 i n-2. Autor niniejszego opracowania jest zdania, że problem słabej zbieżności prostej metody iteracji tkwi w niewłaściwej normalizacji i może być rozwiązany poprzez wzmocnienie tego ognia na drodze rozważań statystycznych. Załóżmy, że statystyka pomiarów jest odpowiednia, by obliczane stężenia C_j traktować jako niezależne zmienne losowe o wariancji

$$D^2(C_j) = \alpha_j^2 \cdot D^2(K_j) \quad (26)$$

gdzie czynniki poprawkowe α_j przyjmuje się jako wartości stałe. Stosując metodę najmniejszych kwadratów dla nierównoważnych pomiarów z więzami [25] otrzymujemy następującą postać wzoru dla normalizacji stężeń

$$\hat{C}_j = C_j + \left(1 - \sum_{j=1}^{\pi} C_j\right) \cdot D^2(C_j) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\pi} D^2(C_j)\right]^{-1} \quad (27)$$

lub, z uwagi na (26),:

$$\hat{C}_j = C_j + \left(1 - \sum_{j=1}^{\pi} C_j\right) \cdot D^2(K_j) \cdot \alpha_j^2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\pi} \alpha_j^2 \cdot D^2(K_j)\right]^{-1} \quad (28)$$

W porównaniu z dotychczas stosowanym wzorem (25) możemy zauważyć, że obecnie podczas normalizacji najbardziej będzie modyfikowane stężenie pierwiastka, którego promieniowanie jest najsilniej absorbowane (duża wartość współczynnika α). Nawiązując do przyczyn występowania oscylacji należy oczekiwać, że wzór (28) pozwoli znacznie zwiększyć zbieżność iteracyjnych metod korekcji w niekorzystnych układach z silną absorpcją, co potwierdza przykład wydruku 6. Ponadto pomiary natężeń względnych wykonane ze słabszą precyzją (tzn. o dużej wariancji, jak np. podczas analizy pierwiastków lekkich, czy pierwiastków śladowych) słabiej będą wpływały na wyniki precyzyjnych pomiarów innych pierwiastków w próbkach.

NATEZENIA SREDNIE

	N1= 146.0	N2= 103.0	N3= 800.0	N4= 59.0	K= 0.05803	
	N1= 85682.0	N2= 340.0	N3=170000.0	N4= 340.0	K=- 0.50302	
	C1	C2	BET1	BET2	WAR1	WAR2
1	97.996 %	50.239 %	16.887	0.999	0.1308E+00	0.4475E-05
2	33.656 %	49.903 %	5.800	0.992	0.1543E-01	0.4415E-05
3	60.595 %	50.059 %	10.442	0.995	0.5002E-01	0.4443E-05
4	44.882 %	49.971 %	7.734	0.993	0.2744E-01	0.4427E-05
5	52.764 %	50.016 %	9.093	0.994	0.3793E-01	0.4435E-05
6	48.457 %	49.992 %	8.350	0.994	0.3199E-01	0.4431E-05
7	50.710 %	50.005 %	8.739	0.994	0.3503E-01	0.4433E-05
8	49.503 %	49.998 %	8.531	0.994	0.3338E-01	0.4432E-05
9	50.142 %	50.001 %	8.641	0.994	0.3425E-01	0.4432E-05
10	49.802 %	50.000 %	8.582	0.994	0.3379E-01	0.4432E-05
11	49.982 %	50.001 %	8.613	0.994	0.3403E-01	0.4432E-05
12	49.886 %	50.000 %	8.597	0.994	0.3390E-01	0.4432E-05
13	49.937 %	50.000 %	8.605	0.994	0.3397E-01	0.4432E-05
14	49.910 %	50.000 %	8.601	0.994	0.3394E-01	0.4432E-05
15	49.925 %	50.000 %	8.603	0.994	0.3396E-01	0.4432E-05
1	50.654 %	50.004 %	8.729	0.994	0.3495E-01	0.4433E-05
2	49.881 %	50.000 %	8.596	0.994	0.3390E-01	0.4432E-05
3	49.877 %	50.000 %	8.595	0.994	0.3389E-01	0.4432E-05
4	49.877 %	50.000 %	8.595	0.994	0.3389E-01	0.4432E-05
5	49.877 %	50.000 %	8.595	0.994	0.3389E-01	0.4432E-05

Wydruk 6. Porównanie zbieżności obliczeń metodą DELTA (prosta iteracja) i starym sposobem normalizacji (15 pętli) ze zbieżnością identycznych obliczeń, lecz z opracowanym wzorem normalizacyjnym (5 ostatnich wierszy)

10. OPTIMALIZACJA I PLANOWANIE POMIARÓW NATĘŻEŃ

W latach sześćdziesiątych stosowano dwa sposoby pomiaru natężeń promieniowania rentgenowskiego: zliczanie przy ustalonej liczbie impulsów ($n_1 = n_2 = n_3 = n_4$) i zliczanie w ustalonym przedziale czasu ($t_1 = t_2 = t_3 = t_4$). Jak pokazał Gaylor [32], pierwszy sposób jest mniej efektywny (prowadzi do wyższej dyspersji pomiarów natężenia względnego przy ustalonym całkowitym czasie analizy), z uwagi na poświęcanie zbyt dużego ułamka czasu na pomiar tła. Dalszy postęp uzyskano dobierając indywidualnie czas zliczeń do każdego z czterech natężeń [8]. Rozważania takie objęły tylko optymalny podział czasu analizy jednego pierwiastka, i można je rozszerzyć na cały analizowany układ.

Przyjmijmy sumę kwadratów współczynników zmienności stężeń jako miarę całkowitej precyzji PC wyników mikroanalizy. Wtedy proces pomiarowy możemy zoptymalizować, tj. tak podzielić całkowity czas pomiarów natężeń, by precyzja analizy osiągnęła wartość największą, tj.:

$$PC = \sum_{j=1}^r \sigma_{c_j}^2 = \min \tag{29}$$

pod warunkiem $T = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^r t_{ij} = \text{const.}$ W pracy [27] pokazano, że optymalne czasy $t_{ij} = T \cdot \tau_{ij}$, gdzie współczynniki τ_{ij} są unormowanymi wartościami współczynników τ_{ij}^* :

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^* \left(\sum_i \sum_j \tau_{ij}^* \right)^{-1} \tag{30}$$

które z kolei są równe

$$\tau_{ij}^a = \begin{cases} \frac{I_{ij}^{0,5}}{I_{1j} - I_{2j}} & , \text{ gdy } i=1,2 \\ \frac{I_{ij}^{0,5}}{I_{3j} - I_{4j}} & , \text{ gdy } i=3,4 \end{cases} \quad (31)$$

Na podstawie powyższych wzorów opracowano program OPT (zawarty w Uzupełnieniu), który na podstawie wstępnych pomiarów natężeń (dla oszacowania I_{ij}) dokonuje optymalnego podziału całkowitego czasu T ułatwiając zaplanowanie właściwych pomiarów. Założono, że czas pomiaru musi mieścić się w granicach od jednej do stu sekund.

Ponadto program decyduje czy konieczne jest wykonywanie pomiarów tła na podstawie definicji dokładności Gaussa (1):

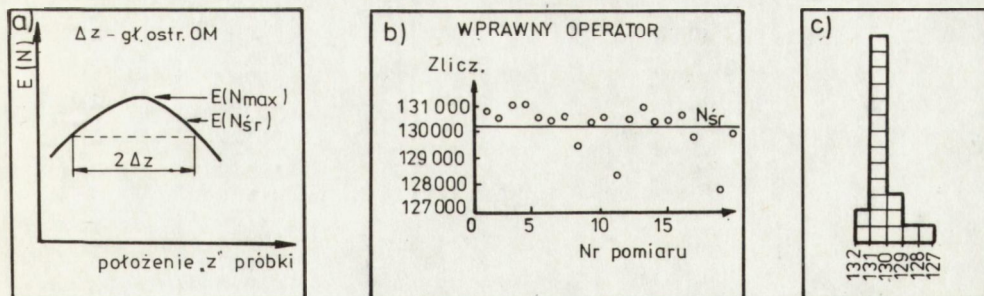
$$(\Delta k_j)^2 + \Delta [D^2(K_j)] \leq 0 \quad (32)$$

czyli stwierdzenia, czy kwadrat błędu systematycznego spowodowanego zaniechaniem pomiarów tła będzie mniejszy od podwyższenia w ten sposób precyzji natężenia względnego. Dodatkowo sprawdzany jest warunek, by współczynniki zmienności γ_M pomiarów natężenia na wzorcu były mniejsze od 0,03, co świadczy, że natężenie względne K_j można opisywać rozkładem normalnym.

11. BŁĄD OGNISKOWANIA SPEKTROMETRU

Dotychczasowe rozważania zakładały a priori, że rozkład liczby kwantów zliczanych w ustalonym przedziale czasu jest opisany wzorem Poissona. W rzeczywistych pomiarach, z uwagi na zakłócenia zasygnalizowane w rozdziale 3, należy oczekiwać niższej precyzji.

Poważnym źródłem dodatkowej dyspersji liczby zliczeń jest ogniskowanie spektrometru [2,20]. Efekt ten jest uzależniony od doświadczenia operatora [20], stosowanej procedury pomiarowej [20] i parametrów technicznych używanego mikroanalizatora. Powoduje on zaniżanie średniej wartości pomiarów natężenia i ich asymetrię (rys. 7).



Rys. 7. Schematyczne wyjaśnienie asymetrii rozkładu liczby zliczeń i zaniżania wartości średniej

- zależność zliczeń od położenia "z" próbki,
- dyspersja pomiarów przy "z"-ogniskowaniu [20],
- asymetryczny histogram wyników przedstawionych na rys. 7b

Założmy, że pomiary będziemy wykonywać na mikroanalizatorze JXA-50A firmy JEOL. W urządzeniu takim spektrometry liniowe o promieniu Rowlanda $R=140$ mm są zamontowane pionowo (co jest standardem, gdy liczba spektrometrów przewyższa dwa). Pociąga to za sobą wymagania dotyczące położenia "z" próbki. Stosunkowo duża głębokość ostrości mikroskopu świetlnego (rzędu $10 \mu\text{m}$ [18]) nie pozwala na precyzyjne "z"-ogniskowanie i powoduje około dwukrotne zwiększenie odchylenia standardowego (tab. 7) w porównaniu z rozkładem Poissona.

Powyższe kłopoty rozwiązywane konstrukcyjnie w innych typach urządzeń poprzez ukośne zamontowanie spektrometrów (starsze typy mikrosond), zwiększenie promienia ogniskowania spektrometrów (Hitachi) czy zmniejszenie głębokości ostrości mikroskopu świetlnego (Superprobe 733) zostały również wyeliminowane w zautomatyzowanych mikroanalizatorach JXA-50A przez odpowiednią procedurę poszukiwania pików [21,20].

W przypadku mikroanalizatora JXA-50A sterowanego ręcznie, lecz wyposażonego w dziurkarkę taśmy, można uzyskać podobne, a nawet nieznacznie lepsze rezultaty. W tym celu należy dokonać nieznacznych zmian w logice sterowania spektrometrów [33] i ciągi liczb perforowanych na taśmie podczas automatycznego krokowego przesuwu spektrometru przez maksimum linii wykorzystać do wyznaczania na maszynie cyfrowej wartości natężenia pików linii. Przyjęto za Frostem, że ciąg taki powinien składać się z 11 punktów pomiarowych, natomiast wybór najlepszego wielomianu dopasowanego do danych doświadczalnych można znacznie uprościć

Tablica 7. Precyzja pomiaru liczby zliczeń promieniowania $\text{Fe K}\alpha_1$ przy każdorazowym ustawianiu próbki na okręgu Rowlanda (dla JXA-50A)

Pomiary B. Brzyckiej	Pomiary własne			
Manualne nastajanie na maksimum	Największa wartość ciągu liczb	Maksimum obliczone z wielomianu	Wariancja reszkowa	Stopień wielomianu
21713	21156	21029	32771	4
21874	21215	21145	13954	4
21873	20048	21037	14602	2
22170	21249	21274	19139	4
21907	20881	20888	16767	2
21152	20951	20791	38981	2
21727	21051	21001	15127	2
21577	21048	21061	19335	7
21777	20878	20915	16880	3
21949	21569	21271	41656	4
21173	20985	20900	7734	3
21754	20994	20846	12451	3
21955	20946	21116	19927	5
22081	21013	20924	20978	3
21571	20966	20915	17234	2
292	177	146	Odchylenie standardowe	

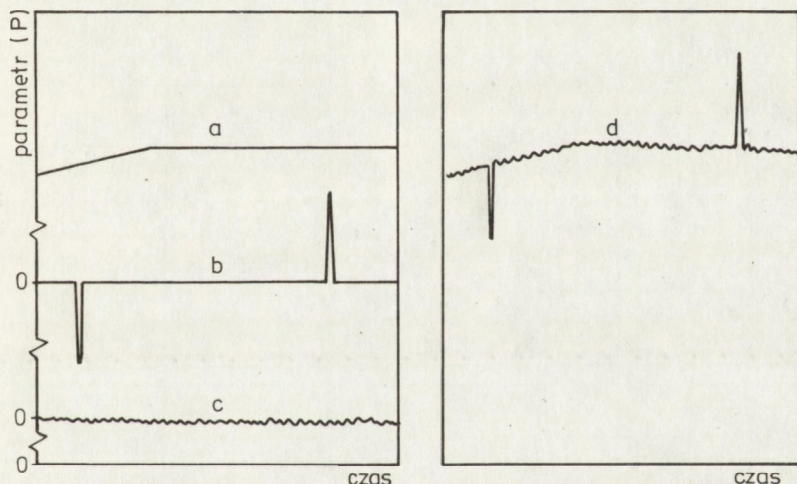
żądając, by wariancja resztkowa była w przybliżeniu równa średniej z pomiarów. Założenia takie wprowadzone do dowolnego programu na regresję wielomianową prowadzą najczęściej do zadawalających wyników (tab. 7).

12. MODEL NIESTABILNOŚCI I PROSTE KRYTERIUM STABILNOŚCI APARATU

Wymuszona emisja promieniowania rentgenowskiego, w odróżnieniu od naturalnego rozpadu promieniotwórczego, może podlegać zakłóceniom. Niektóre źródła niestabilności są uwarunkowane technicznie, np. pulsacje prądów i napięć po prostowaniu zmiennych przebiegów.

Inne źródła niestabilności są spowodowane kontaminacją w kolumnie, niesprawnością urządzenia, zakłóceniami zewnętrznymi czy nawet doborom parametrów pracy. Te dodatkowe zakłócenia powinny być w miarę możliwości wcześniej wykryte i usunięte. W tym celu zaproponowano model niestabilności [34], rozszerzono proste kryterium stabilności i utworzono zespół testów do oceny stabilności i statystycznej prawidłowości pracy mikrosondy.

Obserwacje własne oraz pewne sugestie literaturowe pozwalają na wyróżnienie trzech zespołów zjawisk niestabilności (rys. 8): sporadyczne,



Rys. 8. Model niestabilności mikroanalizatora (zakłócenia stałej wartości ogólnego parametru P)
a - dryft, b - sporadyczna niestabilność, c - podwyższone fluktuacje, d - niestabilność całkowita

trudne do przewidzenia efekty wyładowania w kolumnie, zjawiska zakłóceń zewnętrznych (a), dryft czyli tendencja w sygnale losowym (b), oraz podwyższone fluktuacje (c).

Spośród wymienionych zjawisk zarówno sporadyczna niestabilność jak i dryft instrumentu - to efekty nie nadające się do kontroli statystycznej. Serie z takimi zakłóceniami powinny być odrzucane lub ostrożnie korygowane numerycznie.

Założmy, że mamy do czynienia tylko z fluktuacjami parametrów pracy reprezentowanymi jako wahania wokół wartości przeciętnej pewnego parametru P z odchyleniem standardowym $D(P)$, opisane rozkładem normalnym. Przeciętna liczba zliczeń kwantów rejestrowanych z obszaru o stężeniu C będzie równa

$$E(N) = Q \cdot E(P) \cdot C \quad (33)$$

gdzie: P - parametr podlegający fluktuacjom,

Q - parametr stały w czasie

Korzystając z prawa propagacji błędów i rozkładu Poissona mamy:

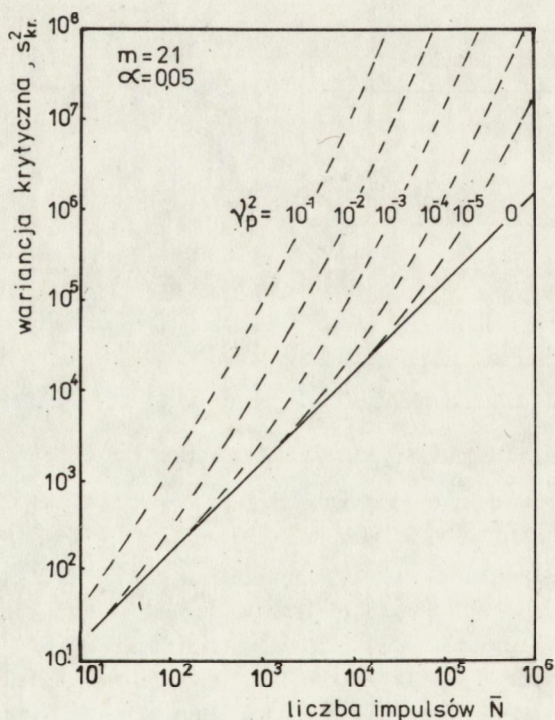
$$D^2(N) = E(N) + Q^2 \cdot C^2 \cdot D^2(P) \quad (34)$$

gdzie pierwszy człon pochodzi z rozpatrywanej statystycznie natury promieniowania, a drugi z niestabilnej pracy instrumentu. Z uwagi na równanie (33) i definicję współczynnika zmienności otrzymujemy

$$D^2(N) = E(N) + \gamma_p^2 \cdot E^2(N) \quad (35)$$

gdzie γ_p^2 jest ilościowym sumarycznym parametrem niestabilności.

Na podstawie powyższego wzoru można przyjąć jako proste kryterium stabilności żądanie, by wariancja s^2 liczona z m -elementowej próby



Rys. 9. Wartości krytyczne wariancji z prób 21-elementowych dla różnych stopni niestabilności sondy elektronowej (Stróż [34])

pomiarów natężenia nie przekroczyła wartości krytycznej, czyli

$$S^2 \leq F_{m-1, \infty}^{1-\alpha} (\bar{N} + \gamma_p^2 \cdot \bar{N}^2) \quad (36)$$

gdzie średnia z próby zastępuje wartość oczekiwaną, a γ_p^2 musi być wcześniej oszacowana. Dla celów praktycznych wygodnie jest posługiwać się wykresami wariancji krytycznej analogicznymi jak na rysunku 9.

13. KOMPLEKSOWA ANALIZA I OCENA STABILNOŚCI URZĄDZENIA

Kryterium stabilności podane w poprzednim paragrafie, podobnie jak inne literaturowe kryteria wykorzystujące podstawową własność rozkładu Poissona należy traktować jako prosty, wygodny i bardzo efektywny wskaźnik stabilności. Czasami jednak taki wskaźnik zawodzi lub potrzebujemy dokładniejszych informacji o rodzaju czy wielkości zaburzenia. Analiza niestabilności "widzianej" poprzez pryzmat rejestrowanej liczby zliczeń wymaga zastosowania zespołu testów statystycznych, czułych na różne odstępstwa od rozkładu Poissona. W tym celu zaadaptowano cztery testy zaproponowane przez Hootona i Parsonsa [35], które zmodyfikowano odrzucając pomiary wyskakujące, test występowania dryftu liniowego (badanie istotności współczynnika nachylenia prostej) łącznie z korektą danych oraz test równomiernego występowania cyfr. Wszystkie te testy są opisywane w łatwo dostępnej literaturze statystycznej, a ostatni stanowi oryginalne zastosowanie testu χ^2 dla sprawdzenia, czy ostatnie cyfry w odczytywanych liczbach zliczeń podlegają rozkładowi równomiernemu, co powinno zachodzić przy sprawnym przeliczniku i bezbłędnej transmisji na drodze przelicznik - drukarka (perforator).

14. PRÓBA ZASTOSOWANIA PROPONOWANYCH OPRACOWAŃ

Doświadczalne sprawdzenie poprawności wzorów czy wniosków wpływających z rozważań statystycznych jest w mikroanalizie złożonym problemem. Przeszkodę stanowi stosunkowo duża dyspersja emitowanej w jednostce czasu liczby zliczeń (rozkład Poissona), wzmocniona dodatkowo niestabilnością pracy urządzenia i błędami losowymi eksperymentu. W celu zapewnienia odpowiedniej dokładności określanych parametrów (np. precyzji całkowitej podczas sprawdzania, w jakim stopniu istotny jest optymalny podział czasu analizy) wymagana jest duża liczba czasochłonnych pomiarów, a to stawia pod znakiem zapytania jednakowe warunki doświadczenia, takie jak stabilność aparatury czy nawet stan psychofizyczny operatora.

Problemy te można ominąć symulując na komputerze rzeczywiste pomiary. W krótkim czasie, przy idealnym wręcz utrzymywaniu warunków metody pomiaru jesteśmy w stanie uzyskać setki czy tysiące wyników do dalszych opracowań statystycznych. Sam proces jest prosty do wprowadzania konkretnych "zakłóceń" i obserwacji skutków.

Badania symulacyjne były opisywane w pracy [27] między innymi dla określenia przechodzenia błędu losowego przez procedury korekcyjne ZAF-u, lecz nie będą tu przytaczane. Niewątpliwe zalety symulacji cyfrowej tracą znaczenie, gdy zastosowany model oddala się od rzeczywistego procesu pomiarowego.

Klamrą spinającą cele niniejszego opracowania jest doświadczalne wyznaczenie precyzji pomiarów i porównanie jej z wartością teoretyczną obejmującą tylko naturalne fluktuacje promieniowania rentgenowskiego. Bliskość tych wartości mogłaby przemawiać z jednej strony za praktyczną możliwością zredukowania błędów losowych mikroanalizy ilościowej, a z drugiej strony - za poprawnością opisu precyzji wzorami teoretycznymi. Przytoczony eksperyment stanowi ponadto przykład procedury pomiarowej, która zdaniem autora prowadzi do podwyższonej powtarzalności wyników analiz.

Pomiary prowadzono na mikroanalizatorze JXA-50A (rok produkcji 1972) wyposażonym w perforator taśmy papierowej, a obliczenia wykonywano na minikomputerze MERA 400 znajdującym się w pobliżu mikrosondy. Jako materiał badań wybrano próbkę stali austenitycznej otrzymaną z Instytutu Metalurgii Żelaza w ramach testu kontrolnego. Wybór uzasadniony był tym, iż analogiczne próbki były badane również w innych krajowych ośrodkach mikroanalizy. Ponadto oczekiwano, że próbka ta jako materiał testowy będzie charakteryzowała się wysoką jednorodnością składu chemicznego osnowy. Z zawartych w próbce pierwiastków wytypowano żelazo do dalszych pomiarów.

OPTYMALIZACJA POMIARÓW

JEDN. CZASU - 10.00 SEK.
CZAS CALK. T= 16.00

PIERW.	PIK	TLO	PIK	TLO	K	STD K	PREC.
FE	20392.	48.	30514.	40.	0.6676	0.006	0.000082
NI	2848.	52.	30285.	71.	0.0925	0.002	0.000404
CR	5032.	19.	23514.	23.	0.2134	0.003	0.000244
MN	469.	27.	27000.	27.	0.0164	0.001	0.002576

PRECYZJA CALK. = 0.003306

CZAS CALK. T= 20.00

PIERW.	T1	T2	T3	T4	WZM	PREC.
FE	1.082	0.000	0.883	0.000	0.006	0.000086
NI	2.941	0.397	0.888	0.043	0.006	0.000180
CR	2.180	0.134	1.006	0.000	0.007	0.000141
MN	7.550	1.812	0.939	0.000	0.006	0.000435

PRECYZJA CALK. = 0.000842

Wydruk 10. Wstępne pomiary natężeń głównych pierwiastków próbek testowej i optymalny podział całkowitego czasu analizy

Planowanie pomiaru. Wstępne pomiary natężeń wykonano w jednakowych czasach zliczeń i napięciu pracy 25 kV. Wyniki dotyczące głównych pierwiastków stanowiły dane wejściowe programu OPT, gdyż poprzednia wersja programu zawartego w Uzupełnieniu nie miała ograniczeń na optymalny czas pomiaru i na analizę pierwiastków śladowych przypadało prawie 100% całkowitego czasu analizy. Na podstawie badań wydruku obliczeń (wydruk 10) zrezygnowano z pomiarów tła zarówno na próbce jak i na wzorcu, co nie ma wpływu na dokładność wyznaczania natężenia względnego k_{Fe} przy 10-sekundowych czasach zliczeń.

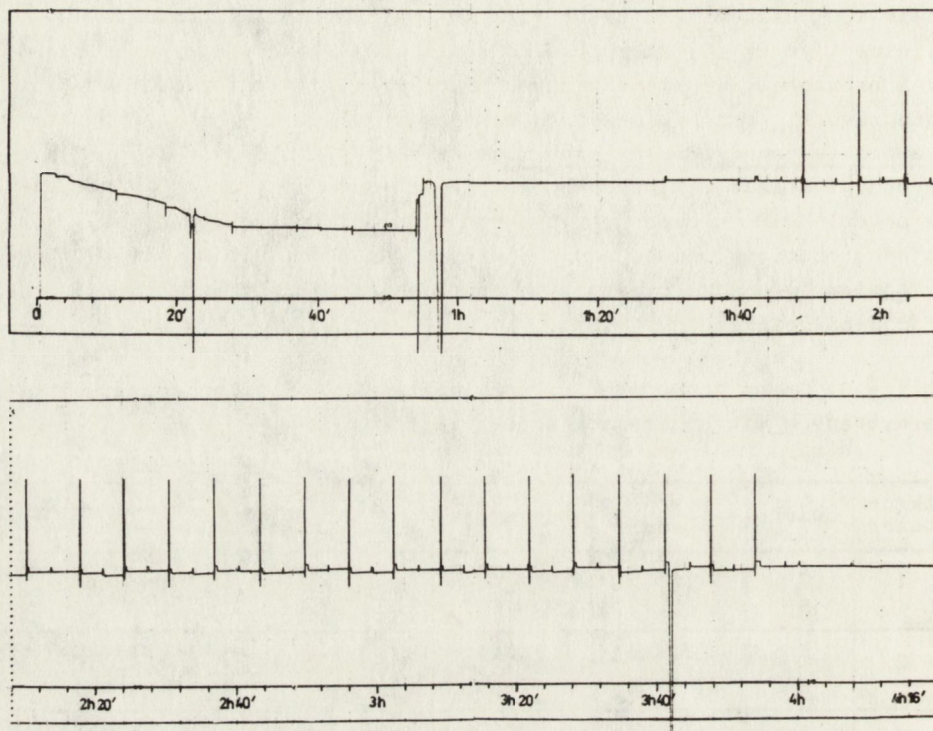
Sprawdzenie jednorodności próbki. W celu wykrycia ewentualnych mikrosegregacji żelaza zastosowano test F-Snedecora [36] dla 6 serii pomiarowych. Tylko w dwóch przypadkach (tab. 8) test przemawiałby za niejednorodnością, co sugeruje niezłe ujednorodnienie materiału. Dalsze pomiary prowadzono jednak w warunkach rozogniskowania wiązki bombardującej do średnicy 10 μm .

Tablicą 8. Ocena jednorodności rozmieszczenia żelaza w sześciu dowolnie wybranych mikroobszarach próbki testowej

Mikro-obszar	Zbiór	Wartość średnia	Wariancja	Wariancja bez trendu	Wynik testu F-Snedecora
1	A	21217	30983	---	jednorodna
	B	21129	45150	34161	
2	A	20839	13213	---	niejednorodna
	B	20872	57649	---	
3	A	20687	22058	---	jednorodna
	B	20863	44710	---	
4	A	20950	32805	---	jednorodna
	B	21204	42541	---	
5	A	20742	16267	---	niejednorodna
	B	20992	73440	---	
6	A	20139	40204	35847	jednorodna
	B	19950	45424	37873	
A - zbiór 21 pomiarów w jednym punkcie próbki B - zbiór 21 pomiarów w różnych punktach próbki wokół położenia wiązki zbioru A					

Kontrola stabilności urządzenia. Jako podstawowy i konieczny lecz niewystarczający warunek stabilnej pracy mikroanalizatora przyjęto stałość w czasie natężenia prądu wiązki elektronowej. W tym celu, poczynając od momentu ustawienia parametrów pracy, rejestrowano przez cały czas trwania eksperymentu prąd zaabsorbowany próbki (proporcjonalny do

prądu wiązki). Dopiero po godzinnym "wygrzewaniu" (rys. 11) i dwukrotnym osiowaniu wiązki w kolumnie uzyskano jej stabilne natężenie. Poczynając od tej chwili dalsze badania objęły statystyczną kontrolę zliczeń promieniowania emitowanego na spektralnie czystym wzorcu żelaza.



Rys. 11. Kontrola stabilności prądu zeabsorbowanego próbki podczas wykonywania pomiarów. Regulację wiązki elektronowej przeprowadzono dwukrotnie po 20 i 50 minutach, oraz sprawdzono stabilność zera mikro-mikroamperomierza (3 h 40 min). Na zapisie widać zmiany prądu w momentach przejść próbka \longleftrightarrow wzorzec

W tym celu pobierano próby 50-elementowe z automatycznym przesuwem wzorca o 2 μm pomiędzy poszczególnymi punktami pomiarowymi i wyprowadzeniem danych na taśmę perforowaną. Wyniki zespołu testów otrzymywano na minikomputerze w przeciągu 2-3 minut. Jeżeli rezultaty były niezadawalające, to pobierano następną próbę losową. Dopiero piąta seria nie wykazywała odchyień od rozkładu Poissona (wydruk 12), co było sygnałem do rozpoczęcia właściwych pomiarów. Podobną próbę pobrano również po zakończeniu doświadczenia, w celu upewnienia się, czy urządzenie pozostało nadal stabilne.

STATYSTYCZNA KONTROLA STABILNOSCI ZLICZEN

BADANA SERIA:

25090. 25073. 25312. 24947. 25173. 24928. 25410. 24979. 25033. 25162.
 24868. 25066. 24896. 24986. 24590. 24929. 25025. 25399. 24907. 24683.
 25004. 25026. 25115. 25177. 24868. 24977. 24888. 24993. 25154. 24973.
 24925. 25176. 24987. 24907. 24970. 24617. 24826. 24887. 25255. 25010.
 24830. 24892. 24588. 24682. 25024. 25130. 25026. 24785. 24514. 24894.

TEST ROWNOMIERNEGO WYSTEPOWANIA CYFR
 LICZNOSC= 50 ODCH. STD.= 192. CHIKR(95,9)=16.92 CHIKR(99,9)=21.67

DEKADA	CYFRY										CHI	
	"0"	"1"	"2"	"3"	"4"	"5"	"6"	"7"	"8"	"9"		
7	7	0	4	6	5	5	7	8	5	3	9.60	NI
6	3	6	8	3	1	2	4	8	8	7	13.20	NI
5	10	7	1	2	1	3	3	1	9	13	34.80	**
4	0	0	0	0	29	21	0	0	0	0	206.40	**
3	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	450.00	**
2	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	450.00	**
1	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	450.00	**

TEST ZGODNOSCI Z ROZKLADEM POISSONA

WARIANCJA 36784.07
 WARTOSC SREDNIA 24971.12
 CHI KWADRAT 72.18 *

X+-1 SQRT(X) 66.0%
 X+-2 SQRT(X) 86.0%
 X+-3 SQRT(X) 100.0%

TESTY SREDNIEGO KWADRATU KOLEJNYCH ROZNIC

TEST TS 1.32 NI
 TEST TX -1.47 NI
 TEST ETAS 1.63 NI
 TEST ETAX 2.41 *

TEST WYSTEPOWANIA TRENDU

ODCIECIE B0 25100.79
 NACHYLENIE B1 -5.09 **
 NOWA WARIANCJA 31941.18
 SKORYGOWANA SERIA:

24965. 24954. 25198. 24838. 25069. 24829. 25316. 24890. 24949. 25083.
 24794. 24997. 24832. 24928. 24537. 24881. 24982. 25361. 24874. 24655.
 24981. 25008. 25102. 25169. 24865. 24980. 24896. 25006. 25172. 24996.
 24953. 25209. 25025. 24950. 25018. 24670. 24884. 24951. 25324. 25084.
 24909. 24976. 24677. 24776. 25123. 25234. 25135. 24899. 24633. 25019.

Wydruk 12. Fragment wydruku wyników programu STABIL do kompleksowej oceny stabilności emisji i detekcji promieniowania rentgenowskiego. Podwyższona dyspersja wyników pomiarów (test χ^2 jest oznaczony *) jest spowodowana występowaniem trendu (nachylenie **) pochodzącego od rozogniskowywania układu spektrometru podczas liniowego przesuwu wzorca żelaza. Pozostałe testy nie wykazują istotnych zaburzeń w rozkładzie Poissona

Doświadczalna ocena precyzji natężenia względnego. Natężenia względne linii $K_{\alpha 1}$ żelaza wyznaczono ze stosunku zliczeń. Pomiarów tła nie wykonywano, a maksimum (pik) wyznaczano numerycznie z wielomianów dopasowanych do 11-punktowych serii otrzymywanych przy automatycznym

Tablica 9. Fragment zestawienia liczb zliczeń kwantów promieniowania Fe $K_{\alpha 1}$ w czasie 10 sekund na próbce testowej i wzoru przy krokowym przejeździe spektrometru przez maksimum linii emisyjnej

Numer serii	Położenie spektrometru										
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
1	19204	20532	22145	23044	24300	24771	25239	24658	23964	22297	20813
2	13142	14038	15069	15855	15995	16582	16380	15771	15150	14060	12979
3	12883	13745	14665	15563	16123	16195	15874	15399	14729	13693	12688
4	21424	22767	23876	24317	24868	25197	24439	23004	21624	19828	18049
39	13107	14171	14733	15741	16217	16459	16272	15667	15031	14050	12856
40	21680	23458	24525	24847	24953	24869	24023	22841	21462	19715	17851

SR.ARYTM. = 15002. 0 16582.
 ST.WIEL. WARIANCJA POL.MAX. W.MAX.

2	25472.	0.00	16363.
3	25604.	0.12	16365.
4	19640.	0.08	16452.
5	23245.	0.16	16454.
6	28195.	0.16	16432.
7	31714.	0.36	16453.
8	38275.	0.24	16503.
9	26550.	0.48	16579.

KONIEC REG

SR.ARYTM. = 22815. 1 25239.
 ST.WIEL. WARIANCJA POL.MAX. W.MAX.

2	117780.	0.56	24845.
3	42451.	0.96	24981.
4	31551.	0.84	25066.
5	28993.	0.92	25128.
6	32127.	1.00	25111.
7	42550.	1.04	25123.
8	41242.	0.76	25125.
9	82273.	0.76	25118.

KONIEC REG

SR.ARYTM. = 14686. 0 16195.
 ST.WIEL. WARIANCJA POL.MAX. W.MAX.

2	24995.	-0.04	16049.
3	28557.	-0.04	16049.
4	7282.	-0.04	16189.
5	3712.	-0.20	16197.
6	4585.	-0.20	16191.
7	138.	-0.40	16214.
8	77.	-0.36	16220.
9	74.	-0.40	16223.

KONIEC REG

SR.ARYTM. = 22672. 0 25197.
 ST.WIEL. WARIANCJA POL.MAX. W.MAX.

2	69872.	-0.84	24888.
3	79702.	-0.88	24894.
4	41964.	-0.64	25053.
5	40355.	-0.52	25006.
6	31740.	-0.40	25093.
7	36821.	-0.28	25068.
8	1403.	-0.16	25197.
9	869.	-0.12	25190.

KONIEC REG

Wydruk 13. Przykłady wydruku wyników programu REG liczącego wartość maksimum linii na podstawie wielomianów dopasowanych do 11 punktów doświadczalnych. Podkreślono optymalny stopień wielomianu (wariancja resztkowa zbliżona do średniej wartości zliczeń) i odpowiadające mu natężenie

przejściu spektrometru przez pik linii. Czas zliczeń dla każdego położenia spektrometru wynosił 10 sekund. Ogólnie otrzymano 40 serii w sekwencji W,P,P,W,W,...,P,P,W (gdzie W = wzorzec, P = próbka). Na podstawie obliczonych maksimumów (przykład w tab. 9 i w wydruku 13) uzyskano 20 wartości natężeń względnych, których dyspersja stanowi doświadczalne oszacowanie precyzji pomiaru natężenia względnego w mikroanalizie rentgenowskiej.

Wyniki te zestawiono łącznie z rezultatami analogicznych obliczeń (tab. 10), w których zamiast obliczonych numerycznie natężeń w pikie podstawiano największe zmierzone wartości przy przejściu spektrometru przez linię emisyjną. Wariant ten odpowiada procedurze poszukiwania pików w zautomatyzowanych mikroanalizatorach.

Tablica 10. Wartości natężeń względnych K_{Fe} dla próbki testowej

	Maksimum obliczone			Maksimum zmierzone		
	J_1	J_3	K	J_1	J_3	K
1	16452	25128	0,65472	16582	25239	0,65700
2	16189	25093	0,64516	16195	25197	0,64274
3	16482	24875	0,66259	16678	24804	0,67239
4	16148	25192	0,64100	16223	25114	0,64597
5	16394	24937	0,65742	16337	25049	0,65220
6	16611	24992	0,66465	16829	25047	0,67190
7	16543	24848	0,66577	16509	24915	0,66261
8	16525	25024	0,66037	16693	25048	0,66644
9	16491	25134	0,65612	16550	25077	0,65997
10	16484	24889	0,66230	16562	25041	0,66140
11	16174	25190	0,64208	16208	25161	0,64417
12	16312	24997	0,65256	16260	25051	0,64908
13	16247	25244	0,64360	16384	25206	0,65000
14	16683	25088	0,66498	16859	25145	0,67047
15	16170	24944	0,64825	16279	25092	0,64877
16	16269	25249	0,64434	16259	25200	0,64520
17	16629	25080	0,66304	16675	25231	0,66089
18	16426	25317	0,64881	16464	25363	0,64913
19	16240	25072	0,64773	16133	25039	0,64431
20	16404	25099	0,65357	16459	24953	0,65960
\bar{x}	16394	25070	0,65395	16457	25099	0,65571
s	166	132	0,0084	219	127	0,0098
s^2	27565	17317		47890	15998	

15. PODSUMOWANIE

W wyniku zastosowanej procedury pomiarowej otrzymano wartość natężenia względnego $k_{Fe} = 0,6540$, z odchyleniem standardowym pojedynczego pomiaru $0,0084$. Precyzja pomiaru była więc niższa od wyznaczonej teoretycznie $\sigma_k = k(1/N_1 + 1/N_3)^{1/2} = 0,0066$, chociaż różnica nie jest istotna statystycznie na podstawie dwustronnego testu F-Snedecora, na poziomie istotności $0,95$. Świadczy to, że poprzez staranny eksperyment można zbliżyć się do granicy wynikającej z natury promieniowania rentgenowskiego. Wysoka precyzja jest niewątpliwie łatwiej uzyskiwana na mikrosondach sterowanych komputerowo, gdzie odpowiednie procedury statystyczne można włączyć do standardowego oprogramowania, lecz zastosowanie obliczeń off line jest również owocne.

Wysoka powtarzalność pomiarów jest równoważna w danym przypadku (brak odstępów od rozkładu Poissona) ze znajomością precyzji pomiaru lub przynajmniej jej niezłego oszacowania, co warto wykorzystać przy prezentowaniu wyników analizy, a nawet ich normalizacji.

Zastrzeżenia wielu autorów co do normowania końcowych wyników mikroanalizy są tylko częściowo zasadne. Informacja $100\% - \sum C_j$ zawarta w nie-normowanych stężeniach istotna jest tylko przy wysokiej precyzji pomiarów. Jeżeli natomiast 95-procentowy przedział ufności

$\sum C_j \pm 2[\sum D^2(C_j)]^{1/2}$ obejmuje wartość 100% , to odstępstwa sumy stężeń od 100% nie "mówią" już nic na temat poprawności metod korekcji czy kompletności analizy. W takim przypadku zdaniem autora końcowe wyniki ilościowej mikroanalizy nie tylko mogą, ale i powinny być unormowane. Zwiększy to precyzję wyników oraz zabezpieczy je od niewłaściwych prób interpretacji uzasadnionego statystycznie odstępstwa sumy stężeń od 100% . Powtarzalność wyników mikroanalizy rentgenowskiej uzależniona jest więc od właściwego zaplanowania pomiarów, redukcji błędów doświadczalnych, jak i samych procedur korekcyjnych. Na przykładzie sterowanego ręcznie mikroanalizatora JXA-50A algorytm prowadzący do wysokiej, dobrze zdefiniowanej precyzji jest następujący:

1. Na podstawie wstępnych pomiarów i programu OPT określ optymalne czasy zliczeń, konieczność wykonywania pomiarów tła, precyzję teoretyczną. Gdy współczynnik zmienności ν_M jakiegoś pierwiastka przekroczy wartość $0,03$, zwiększ statystykę pomiaru (większe napięcie przyspieszające, większe natężenie prądu wiązki czy dłuższy całkowity czas pomiaru).
2. W trakcie właściwych pomiarów kontroluj stabilność pracy mikrosondy testując statystykę promieniowania rentgenowskiego (najprościej przez porównanie wariancji z wartością średnią).
3. Zastosuj procedurę Frosta do wyznaczania maskimum linii emisyjnej.
4. Sprawdź, czy wyniki po korekcji nadają się do unormowania (patrz dyskusja powyżej) i w przypadku twierdzącej odpowiedzi znormalizuj je na podstawie wzoru (28).

LITERATURA

1. Scott V.D., Love G., ed., Quantitative Electron-Probe Microanalysis, Ellis Horwood Ltd, Chichester 1983
2. Ziebold T.O., Anal. Chem. 39, 858 (1967)
3. Gaylor D.W., Anal. Chem. 34, 1670 (1962)
4. Espejo H., Metallography 5, 449 (1972)
5. Kotrba Z., X-ray Spectrom. 7, 195 (1978)
6. Liebhafsky H.A., Pfeiffer H.G., Zemany P.D., Anal. Chem. 27, 1257 (1955)
7. Zemany P.D. w: Herglotz H.K., Birks L.S., red., X-ray Spectrometry, M. Dekker Inc., New York 1978
8. Ancey M., Bastenaire F., Tixier R., J. Phys. D 10, 817 (1977)
9. Alfonsi S., Modena C., Pareto G., w: IX Int. Cong. on X-ray Optics and Microanal., Vol. 3, Haga 1980
10. Ku H.H., Precision Measurement and Calibration, NBS Spec. Publ. 300, Vol. 1, Washington 1969
11. Eisenhart Ch. Science 160, 1201 (1968)
12. Muller P.H., Neumann P., Storm R., Tafeln der Matematischen Statistik, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1979
13. Poole D.M., Martin P.M., Metals and Materials 3, 61 (1969)
14. Beaman D.R., Solosky L.F., Anal. Chem. 44, 1598 (1972)
15. Hallerman J., Picklesimer M.L., w: Tousimis A.J., Marton L., red., Electron Probe Microanalysis, Academic Press, NY 1969
16. Kaczyński Ł., Prace ITME, Zeszyt 7 (1983)
17. Belk A., Clayton B., w: IV Int. Cong. on X-ray Optics and Mikroanal., Hermann, Paris 1966
18. Bremer M., Stróż K., II Spotkanie Użytkowników Firmy JEOL, 8 (1979)
19. Goldstein J.I., Yakowitz H., red., Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, New York 1975, s. 355
20. Artykuł firmowy, JEOL News 11e, nr 1 (1973)
21. Ohyi i in., EMAG 75, Developments in Electron Microscopy and Analysis, Academic Press, London 1976
22. Frost T.M., w: IX Int. Cong. on X-ray Optics and Microanal., Vol. 3, Haga 1980
23. Feller W., Wstęp do rachunku prawdopodobieństwa, Vol. 1, PWN, Warszawa 1980
24. Fisz M., Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna, PWN, Warszawa 1969
25. Brandt S., Metody statystyczne i obliczeniowe analizy danych, PWN, Warszawa 1976
26. Norma PN-74/N-01051, Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna, Warszawa 1978
27. Stróż K., Metody podwyższania precyzji w mikroanalizie rentgenowskiej, praca doktorska, Politechnika Warszawska Inżynieria Materiałowa, 1984
28. Ku H.H., J. Res. NBS 70C, nr 4, 263 (1966)
29. Cramer H., Mathematical Methods of Statistics, Princeton Univ. Press 1946
30. Stróż K., Proc. Polish-French Seminary on X-ray Microanalysis, AGH, Kraków 1985
31. Springer G., X-ray Spectrom. 5, 88 (1976)
32. Gaylor D.W., Anal. Chem. 34, 1670 (1962)
33. Zelechower M., Informacja prywatna
34. Stróż K., Chemia Analityczna 25, 379 (1980)
35. Hotoon K.A.H Parsons M.L., Anal. Chem. 45, 2218 (1973)
36. Stróż K., Chemia Analityczna 29, 185 (1984)

UZUPEŁNIENIE

Poniżej zamieszczono wydruk programu OPTYMAL do racjonalnego planowania eksperymentu w ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej. Na podstawie wstępnych pomiarów natężeń wykonywanych w jednakowym przedziale czasu (dane wejściowe) program dokonuje takiego podziału całkowitego czasu analizy T, aby uzyskać największą precyzję analizy. Czasy zliczeń ograniczono do liczb całkowitych z przedziału 1÷100 sekund, a wartość zerowa czasu pomiaru t₀ oznacza, że wielkość ta może być pominięta bez wpływu na dokładność wyniku.

SOURCE UPDATE
LISTING

17. 11. 1986

STRONA 1

```

1 1 PROGRAM OPTYMAL
2 2 C
3 3 C *** PLANOWANIE POMIAROW W MIKROANALIZIE ***
4 4 C
5 5 100 FORMAT(" PODAJ LICZBE PIERWIASKOW I CZAS ZLICZANIA W SEK.")
6 6 110 FORMAT(" PODAJ ",I2," RAZY SYMBOL PIERWIASKA"/" A W NASTEPNEJ
7 7 +LINII ZLICZENIA: PIK,TLO,PIK,TLO")
8 8 120 FORMAT("//14X,"OPTYMALIZACJA POMIAROW W MIKROANALIZIE"//
9 9 +8X,"WSTEPNE ZLICZENIA W JEDNAKOWYM CZASIE I=","F5.0," SEK."/
10 10 +8X,"DLA OSZACOWANIA NATEZEN; CZAS CALK. =","F5.0," SEK."//
11 11 +" PIERW. PIK TLO PIK TLO K[X] STD K",
12 12 +" PREC"/)
13 13 130 FORMAT(A2)
14 14 140 FORMAT(4X,A2,4X,2F7.0,F10.0,F7.0,F8.2,F6.2,F10.6)
15 15 150 FORMAT(58X,"-----"/47X,"PREC.CALK=","F8.6/)
16 16 160 FORMAT(" PODAJ CZAS CALK. DO OPTYMALIZACJI; I SUM=0 -->KONIEC")
17 17 170 FORMAT("//18X,"OPTYMALNY PODZIAL CZASU"//
18 18 +14X,"ZALOZONY CZAS CALK I=","F5.0," SEK."//
19 19 +" PIERW. T1 T2 T3 T4 STD K PREC"/)
20 20 180 FORMAT(4X,A2,4X,4(F4.0,2X),F6.2,4X,F8.6)
21 21 190 FORMAT(44X,"-----"/2X,"CZAS CALK. =","F5.0," SEK.",9X,
22 22 +"PREC. CALK. =","F8.6/)
23 23 C
24 24 C *** OPRACOWANIE POMIAROW WSTEPNYCH, OBLICZENIE WSP. IAU
25 25 C
26 26 REAL K(10),K1(10),K2(10),I1,I2,I3,I4
27 27 DIMENSION TA(4,10),T(4),A1(4),AT1(10),A13(10),PI(10)
28 28 STA=SGAM=0.
29 29 WRITE(2,100)
30 30 READ(1,0) NR,TZ
31 31 TSUM=4*NR*TZ
32 32 WRITE(2,110) NR
33 33 WRITE(5,120) TZ,TSUM
34 34 DO 1 J=1,NR
35 35 READ(1,130) PI(J)
36 36 READ(1,0) I1,I2,I3,I4
37 37 K(J)=100.*(I1-I2)/(I3-I4)
38 38 K1(J)=100.*(I1-I2)/I3
39 39 K2(J)=100.*I1/I3
40 40 TA(1,J)=SQRT(I1)/(I1-I2)
41 41 TA(2,J)=SQRT(I2)/(I1-I2)
42 42 TA(3,J)=SQRT(I3)/(I3-I4)
43 43 TA(4,J)=SQRT(I4)/(I3-I4)
44 44 AT1(J)=TZ/I1
45 45 AT3(J)=TZ/I3
46 46 GAM=TA(1,J)*TA(1,J)+TA(2,J)*TA(2,J)+TA(3,J)*TA(3,J)
47 47 ++TA(4,J)*TA(4,J)

```

```
48 48 STD=K(J)*SQRT(GAM)
49 49 STA=STA+TA(1,J)+TA(2,J)+TA(3,J)+TA(4,J)
50 50 SGAM=SGAM+GAM
51 51 1 WRITE(5,140) PI(J),I1,I2,I3,I4,K(J),STD,GAM
52 52 WRITE(5,150) SGAM
53 53 C
54 54 C *** PODZIAL I KWANTOWANIE CZASU ***
55 55 C
56 56 20 WRITE(2,160)
57 57 READ(1,0) TSUM
58 58 IF(TSUM.EQ.0.) STOP
59 59 WRITE(5,170) TSUM
60 60 SGAM=TP=0.
61 61 TSUM=TSUM/STA
62 62 DO 11 J=1,NR
63 63 GAM=0.
64 64 DO 2 L=1,4
65 65 T(L)=TSUM*TA(L,J)
66 66 AT(L)=TA(L,J)*TA(L,J)*TZ
67 67 2 GAM=GAM+AT(L)/T(L)
68 68 GAM1=AT(1)/T(1)+A1(2)/T(2)+A13(J)/T(3)
69 69 GAM2=AT1(J)/T(1)+A13(J)/T(3)
70 70 PREC=K(J)*K(J)*GAM
71 71 PREC1=K1(J)*K1(J)*GAM1
72 72 PREC2=K2(J)*K2(J)*GAM2
73 73 ERR1=(K(J)-K1(J))*K(J)-K1(J)
74 74 ERR2=(K(J)-K2(J))*K(J)-K2(J)
75 75 DDOK1=ERR1+PREC1-PREC
76 76 DDOK2=ERR2+PREC2-PREC
77 77 I9=0
78 78 IF(DDOK2.LE.0.) GO TO 3
79 79 IF(DDOK1.LE.0.) GO TO 4
80 80 GO TO 5
81 81 3 T(2)=0.
82 82 I9=I9+1
83 83 4 T(4)=0.
84 84 I9=I9+1
85 85 C
86 86 5 DO 6 L=1,3,2
87 87 T(L)=INT(T(L)+.5)
88 88 IF(T(L).GT.100.) T(L)=100.
89 89 6 IF(T(L).LT.1.) T(L)=1.
90 90 DO 7 L=2,4,2
91 91 IF(T(L).GT.1.) T(L)=INT(T(L)+.5)
92 92 IF(T(L).GT.0..AND.T(L).LT.1.) T(L)=1.
93 93 7 IF(T(L).GT.100.) T(L)=100.
94 94 TP=TP+T(1)+T(2)+T(3)+T(4)
95 95 IF(I9.GT.0.) GO TO 8
96 96 GAM=AT(1)/T(1)+AT(2)/T(2)+A1(3)/T(3)+AT(4)/T(4)
97 97 STD=K(J)*SQRT(GAM)
98 98 GO TO 10
99 99 8 IF(I9.GT.1) GO TO 9
100 100 GAM=AT(1)/T(1)+AT(2)/T(2)+A13(J)/T(3)
101 101 STD=K1(J)*SQRT(GAM)
102 102 GO TO 10
103 103 9 GAM=AT1(J)/T(1)+A13(J)/T(3)
104 104 STD=K2(J)*SQRT(GAM)
105 105 10 SGAM=SGAM+GAM
106 106 11 WRITE(5,180) PI(J),T(1),T(2),T(3),T(4),STD,GAM
107 107 WRITE(5,190) TP,SGAM
108 108 GO TO 20
109 109 END
```

ILOSC REKORDOW W ZBIORZE WYJSCIOWYM = 109

OPTIMALIZACJA POMIAROW W MIKROANALIZIE

WSTEPNE ZLICZENIA W JEDNAKOWYM CZASIE T= 10. SEK.
DLA OSZACOWANIA NATEZENI: CZAS CALK. = 160. SEK.

PIERW.	PIK	TLO	PIK	TLO	KIXJ	STD K	PREC
FE	20392.	48.	30514.	40.	66.76	0.61	0.000082
NI	2848.	52.	30285.	71.	9.25	0.19	0.000404
CR	5032.	19.	23514.	23.	21.34	0.33	0.000244
MN	469.	27.	27000.	27.	1.64	0.08	0.002576

PREC.CALK=0.003306

OPTIMALNY PODZIAL CZASU

ZALOZONY CZAS CALK T= 200. SEK.

PIERW.	T1	T2	T3	T4	STD K	PREC
FE	11.	0.	9.	0.	0.60	0.000081
NI	29.	4.	9.	1.	0.12	0.000180
CR	22.	1.	10.	0.	0.25	0.000141
MN	75.	18.	9.	0.	0.03	0.000438

CZAS CALK.= 198. SEK.

PREC. CALK.=0.000840

	Str.
Streszczenia	3
1. Wstęp	5
2. Pojęcie precyzji	6
3. Źródła rozproszeń wyników w mikroanalizie	8
4. Rozkład Poissona	11
5. Precyzja natężenia względnego przy założeniu normalności rozkładu	12
6. Obliczanie przedziałów ufności dla natężenia względnego	14
7. Granica stosowalności rozkładu normalnego	15
8. Wpływ niskiej statystyki na błąd systematyczny pomiaru	16
9. Precyzja liczonego składu i normalizacja stężeń	18
10. Optymalizacja i planowanie pomiarów natężeń	20
11. Błąd ogniskowania spektrometru	21
12. Model niestabilności i proste kryterium stabilności aparatu	23
13. Kompleksowa analiza i ocena stabilności urządzenia	25
14. Próba zastosowania proponowanych opracowań	25
15. Podsumowanie	32
Literatura	33
Uzupełnienie	35

