Академія наук України
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису

ВЕРХОВОДОВ Петро Олександрович

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ЕКСПРЕСНОГО РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ПІДВИЩЕНОЇ ТОЧНОСТІ

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1992

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00814443 (О)

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства
АН України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Шияновський В.І.

доктор фізико-математичних наук
Петров Ю.М.

доктор фізико-математичних наук
Горячев Ю.М.

Провідна організація: Інститут монокристалів АН України

Захист дисертації відбудеться "22" грудня 1992 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 016.23.01 в Інституті проблем матеріалознавства АН України (252680. м. Київ, МСП, вул. Кржижанівського, 3).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства АН України

Автореферат надіслано "9" листопада 1992 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради кандидат технічних наук — Ю.Б. Падерно

АН УРСР

Ав 26.338

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Поступовий розвиток рентгеноспектрального (флуоресцентного) методу аналізу пов'язано безпосередньо з удосконаленням відомих способів, а також з розробкою нових способів градуювання (систем рівнянь зв'язку), які забезпечують поліпшення метрологічних характеристик та підвищення експресності метода, сприяють розширенню кола задач та об'єктів аналізу, знижують його вартість. Певний успіх методу за останні 20 - 30 років грунтується на розробці та впровадженні різних варіантів способів: альфа-корекцій, теоркорекцій та фундаментальних параметрів. Перелічені способи засновані на статистичній моделі зв'язку аналітичного сигналу з конкретним складом стандартних зразків (СЗ). Такий підхід забезпечує експресність методу, але при цьому результати аналізу містять систематичну похибку, яка обумовлена неповним врахуванням взаємних впливів елементів проби. При видхиленні складу проби від складу СЗ ця похибка неконтрольовано зростає, таким чином істотньо знижується точність аналізу. Відомо, що врахування навіть єдиного фізичного процесу - поглинання випромінювання аналітичної лінії безпосередньо у пробі - забезпечує незначущість систематичної похибки у діапазоні вмісту, який визначають, від 0 до 60-80%.

Для досягнення експресності одночасного визначення вмісту елементів проби у діаназоні від 0 до 60-80% при підвищеній точності (тобто коли систематичну похибку зведено до нуля) необхідно перейти від статистичної моделі до фізичної залежності,а саме - виявити закономірності зв'язку кожного з фізичних процесів зі складом та структурою проби, з режимом роботи та конструктивними параметрами спектрометра.

Постановка задачі дослідження та розробка головної теми даної роботи виконувалися у відповідності з координаційними планами науково-дослідних робіт МКМ СРСР по проблемі 0.09.450 на 1963-1972 р. (теми 4207; 4213; 15-66-16; число держ. реєст. НДР 68000323), та АН України за напрямком "Чисельні методи побудови та дослідження математичних моделей у матеріалознавстві" по проблемі 1.3.2 - Фізика твердого тіла - на 1975-1990 р. (число держ. реєст. НДР 75065897; 81030973; 01.86.0.060672).

Метою роботи є теоретичне та експериментальне дослідження закономірностей проходження фізичних процесів та виявлення математичних співвідношень, які описують конкретний внесок кожного з них до інтенсивності аналітичної лінії при рентгеноспектральному одночасному визначенні вмісту до 50 елементів у одній пробі, та розробка системи рівнянь зв'язку при визначенні вмісту або частини елементів проби, або усіх елементів для діапазону варіацій кількісного складу від 0 до 100%.

Наукова новизна. У дисертації вперше одержані автором наступні головні результати:

-Розроблено фізичні основи формування узагальненої системи рівнянь зв'язку вмісту з аналітичним сигналом, яка об'єднує функціональні залежності, ті що враховують вплив на аналітичний сигнал фізичних процесів: ослаблення випромінювання аналітичної лінії безпосередньо у пробі, котру аналізують; фільтрації первинного випромінювання атомами елемента, який визначають; ефекту селективного збудження вторинного випромінювання та ефекту селективного поглинання первинного випромінювання атомами елемента, який заважає; розсіювання первинного та вторинного випромінювання на пробі та деталях спектрометра.

-Теоретичну функціональну залежність інтенсивності лінії вторинного характеристичного випромінювання узагальнено на випадок розбіжного потоку первинного випромінювання з урахуванням конструктивних відмінностей спектрометрата конкретної форми ефективного об'єму проби. Запропоновано апроксимувати поліномами залежність ймовірностей радіаційних переходів атомів з емісією випромінювання спектрів L_1, L_2 та L_3; а також ймовірностей переходів Костера-Кроніґа від атомного номеру.

-Теоретичну функціональну залежність інтенсивності розсіяного випромінювання узагальнено на геометрію рентгенівського спектрометра з розбіжним потоком первинного випромінювання. Досліджено формування структурних рефлексів при розсіюванні на кристалітах проби. Запропоновані теоретична інтерпретація та конкретні формули розрахунку експериментальної залежності інтенсивності розсіяного характеристичного первинного випромінювання від структури кристалітів, а також повної відсутності такої залежності для гальмового випромінювання. Установлені законо-

мірності, що описують внесок фізичного процесу розсіяного випромінювання до фонової складової аналітичного сигналу.

-Фізичний процес фільтрації первинного випромінювання атомами елемента А, який визначають, математично описано функціональною залежністю характеристичної складової аналітичного сигналу (лінії) від вмісту елемента А у СЗ, які не містять тих елементів, котрі утворюють селективні ефекти, та масовий коефіцієнт ослаблення випромінювання цієї лінії у них дорівнює ослабленню в атомах елемента А.

-Для будь-якої пари елементів А та В установлено існування результуючого впливу двох фізичних процесів: ефекту селективного збудження вторинного випромінювання та ефекту селективного поглинання первинного випромінювання атомами елемента, який заважає, - на характеристичну складову аналітичного сигналу (лінії) при довільних варіаціях якісного й кількісного складу проби.

-Корекція на вплив фізичного процесу ослаблення випромінювання аналітичного сигналу безпосередньо у пробі, котру аналізують, провадиться за допомогою відносного масового коефіцієнта ослаблення. Для визначення цього коефіцієнта розроблено чотири нових способи: 1- за величиною інтенсивності випромінювання, розсіяного на пробі; 2- за величиною інтенсивності випромінювання, розсіяного на деталях спектрометра; 3- шляхом введення елемента М до проби та подальшої реєстрації однієї з його характеристичних ліній; 4- за допомогою розроблених функціональних залежностей.

-Уніфікація процесу градуювання спектрометра дозволяє одержати коефіцієнти узагальненої системи рівнянь зв'язку, які цілком не залежать від варіацій хімічного складу проби. Таким чином забезпечено підвищення точності (незначущість систематичної похибки) результатів аналізу на всьому діапазонові вмісту, який визначають.

Практична спрямованість роботи полягає в істотному поліпшенні аналітичних можливостей експресного рентгеноспектрального методу:

-Градуювання спектрометра провадять одразу на повний діапазон вмісту, який дозволяє визначати метод: від границі визначення до 60-80 мас.,%, для кожного елемента, який визначають,

при довільних варіаціях вмісту інших елементів проби в інтервалі від 0 до 100%;

-кількість елементів, які одночасно визначають, може досягати п'ятидесяти без погіршення правильності (при підвищеній точності) результатів аналізу, до того ж , проба може містити будь-яку кількість невизначаємих рентгеноспектральним методом елементів, наприклад, бор, вуглець, кисень та й інші;

-узагальнена система рівнянь зв'язку має коефіцієнти, які не залежать від хімічного складу проби та визначені з відносною похибкою не більшою за 1%;

-для складання програми розрахунків досить інформації про якісний склад проб. Наприклад, за "Програмою розрахунку 15 хімічних елементів у сталях" провадять аналіз усіх марок сталі великого металургійного заводу. Експресність способу підтверджено тим, що час розрахунку вмісту 15 елементів в одній пробі на твердому диску комп'ютера не перевищує 15 секунд, та розрахунки одночасно для 6 проб - не перевищують 20 секунд;

-уніфікація корекцій забезпечує проведення аналізу при наявності для кожного елемента, котрий аналізують, одного стандартного зразка, який названо реперним стандартним зразком (РСЗ). Один стандартний зразок може одночасно служити за РСЗ для кількох елементів. Кількісний склад РСЗ не має відношення до складу проби, це істотньо полегшує вибір та заміну РСЗ. У порівнянні з традиційними способами істотньо скорочується потреба у стандартних зразках;

-для аморфних проб за РСЗ можуть служити порошкоподібні матеріали, які мають кристалічну структуру;

-для органічних розчинів за РСЗ можуть служити водні розчини.

Заміна будь-якого з традиційних способів: багатопараметричної регресії (яка містить рівняння Лукас-Тута, Лачанса-Трейла та й інших), фундаментальних параметрів, внутрішнього стандарту та стандарту-фону - на розроблений спосіб не вимагає змін устрою та роботи спектрометра, а також способів пробопідготовки, до того ж забезпечується значне підвищення ефективності рентгеноспектрального методу.

Розроблено й впроваджено у хіміко-аналітичних лабораторіях: Московського металургійного заводу "Серп та молот", Московського інструментального виробничого об'єднання "Фрезер", Норильського горно-збагачувального комбінату, Сорського молібденового комбінату, науково-дослідних інститутів Сибцвєтметніїпроект, Гінцвєтмет та ЦНІІчермет - методики одночасного визначення від двох до п'ятнадцати хімічних елементів у будь-яких марках сталей, у порошкоподібних продуктах всіх типів та у рідинах, які являють собою водні або органічні розчини. У результаті впровадження цих методик реалізовано перелічені вище нові аналітичні можливості.

До захисту винесено *науковий напрямок* "Розробка фізичних основ експресного рентгеноспектрального аналізу при повному впахуванні взаємних впливів елементів та конструктивних параметрів спектрометра".

Головні результати та положення, які винесено до захисту:

1. Узагальнена система рівнянь зв'язку, яку побудовано на однозначних функціональних залежностях, котрі описують вплив на величину зареєстрованої інтенсивності аналітичної лінії (аналітичного сигналу) окремо кожного з фізичних процесів: ослаблення випромінювання аналітичної лінії у пробі; фільтрація первинного випромінювання атомами елемента, який визначають; ефект селективного збудження вторинного та ефект селективного поглинання первинного випромінювання атомами елемента, який заважає; розсіювання випромінювання на пробі та деталях спектрометра, - забезпечує підвищену точність (незначущість систематичної похибки) результатів аналізу при вар'юванні вмісту усіх елементів проби від нуля до 100%; при кількості СЗ , яка не перевищує кількості елементів, які визначають; при експресному визначенні як частини елементів, так й повного складу проб, котрі містять до 50 елементів, які визначають.

2. Для серії К та спектрів L_1, L_2, L_3 вторинного характеристичного випромінювання існує однозначна залежність величини зміни аналітичного сигналу, яка обумовлена одночасним впливом ефекту селективного збудження вторинного та ефекту селективного поглинання первинного випромінювання, від інтенсивності випромінювання, котре створює ці ефекти, для даної пари

елементів при будь-яких варіаціях хімічного складу проби.

3. Чотири способи визначення масового коефіцієнта ослаблення випромінювання: за величиною інтенсивності первинного випромінювання, розсіяного на пробі; за величиною інтенсивності вторинного випромінювання, розсіяного на деталях спектрометра; шляхом введення хімічної сполуки до проби; розрахунком за розробленими співвідношеннями - забезпечують корекцію на ослаблення кожної аналітичної лінії безпосередньо у пробі, яку аналізують.

Завдяки цим способам відкрилася можливість незалежного введення корекції аналітичного сигналу на вплив фільтрації первинного випромінювання атомами елементу, який визначають.

4. Співвідношення для розрахунку інтенсивності лінії вторинного характеристичного випромінювання, котрі враховують розбіжність потоку первинного випромінювання та ймовірності йонізації й радіаційних переходів окремо для кожної підоболонки з урахуванням переходів Костера-Кроніґа, а також інтенсивності первинного випромінювання, розсіяного на пробі, які враховують розбіжність потоку первинного випромінювання, істотно підвищують правильність результатів теоретичних розрахунків. На кристалітах проби формуються дифракційні рефлекси, які обумовлені розбіжністю первинного потоку.

5. Величину фонової складової аналітичного сигналу можна розрахувати як функцію хімічного складу проби та параметрів, що характеризують розсіювання випромінювання на деталях спектрометра. Експериментально не виявлено випромінювання непружньо й дифузно розсіяне на кристалі-аналізаторі.

Апробація роботи. Найважливіші результати й положення дисертації доповідалися на: VI Всесоюзній нараді з рентгенівської спектроскопії (Одеса, червень 1962 р.); VII Всесоюзній нараді з рентгенівської спектроскопії (Єреван, вересень 1963 р.); VIII науково- технічній нараді (Санкт- Петербург, червень 1964 р.); VIII Всесоюзній нараді з рентгенівської спектроскопії (Апатіти, липень 1966 р.); VIII Всесоюзній нараді з хімії, аналізу та технології благородних металів (Новосибірськ, червень 1969 р.); IX Всесоюзній нараді з рентгенівської спектроскопії (Івано-Франківськ, лютий 1971 р.); IX Всесоюзній

нараді з хімії, аналізу та технології благородних металів (Красноярськ, червень 1973 р.); XIV Всесоюзній нараді з рентгенівської та електронної спектроскопії (Іркутськ, жовтень 1984 р.); Московському семінарові з аналітичної хімії (Москва, ГЕОХІ, червень, 1984 р.); І Всесоюзній нараді з рентгеноспектрального аналізу (Орел, червень 1986 р.); Науковій нараді АН УСРС та АН СРСР з комплексної проблеми "Хімічний аналіз" (Київ, травень 1990 р.).

Тези доповідей опубліковано у відповідних матеріалах.

Комплекс програм ТЕРЕН прийнято до Держфонду алгоритмів та програм СРСР (листопад, 1986 р.).

Публікації. Основний зміст роботи висвітлюють 42 публікації, у тому числі дві монографії. Крім того, результати роботи викладено у публікаціях матеріалів вище згаданих нарад та в описах комплексів програм, які прийнято до Держфонду алгоритмів та програм СРСР. За результатами роботи одержано два авторських свідотцтва.

Об'єм роботи та її структура. Дисертація складається з вступу, п'яти глав, висновків й додатка; містить 338 сторінок, з котрих 234 стор. займає текст з 31 таблицею, а інші - 56 рисунків, список використаної літератури, що має 303 назви джерел, та додаток.

ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі наведено обґрунтування актуальності теми, визначено мету й головні задачі, подано основні результати роботи.

У главі 1 розглянуто основні напрямки розвитку рентгеноспектрального аналізу по вторинним спектрам. Грунтується метод на теоретичній функціональній залежності інтенсивності I_{2i} (надалі - формулі інтенсивності) лінії і вторинного характеристичного випромінювання від складу проби, режиму роботи спектрометра та його конструктивних параметрів; залежності інтенсивності I_p первінного моноенергетичного випромінювання, розсіяного на пробі; залежності вмісту елементів проби (системі рівнянь зв'язку) від інтенсивності аналітичного сигналу (лінії) та інших параметрів.

Здійснено оцінку аналітичних можливостей впровадженних у цей час способів рентгеноспектрального аналізу та обгрунтовано шляхи його подальшого розвитку.

Загальновідому формулу інтенсивності I_{2i} розроблено для спектру К у припущенні паралельності первинного потоку, тому виникає потреба узагальнення цієї формули на спектр L з урахуванням реальної розбіжності первинного потоку та реального ефективного об'єму проби. Використовується теорія розсіювання, яка грунтується на недосконалій моделі, що не дає можливості пояснювати експериментальні результати. Теорія розсіювання, на якій базується рентгеноструктурний аналіз, забезпечила йому значний успіх, тому слід перенести її основи на грунт рентгеноспектрального методу. Значні експериментальні дослідження розсіяного випромінювання показали, що його можна використовувати у системі рівнянь зв'язку як параметр.

Розгляд систем рівнянь зв'язку показує, що майже всі вони мають статистичний характер. Визначають коефіцієнти регресії по групі стандартних зразків. Неминучим є неконтрольоване зростання систематичної похибки результатів аналізу.

Підвищення аналітичних можливостей методу можна забезпечити лише шляхом переходу від статистичної моделі до реальних фізичних закономірностей. Для забезпечення визначення всіх елементів проби слід встановити закономірності впливу фізичних процесів, які формують аналітичний сигнал. Для рентгеногомогенних проб доцільно розглянути процеси: а/ генерування вторинного характеристичного випромінювання під дією первинного потоку; фільтрацію первинного випромінювання атомами елемента, який визначають; ефект селективного збудження вторинного випромінювання; ефект селективного поглинання первинного випромінювання атомами елемента, який заважає; ослаблення випромінювання аналітичної лінії безпосередньо у пробі, котру аналізують - вони формують характеристичну складову аналітичного сигналу; б/ розсіювання первинного та вторинного випромінювання на пробі та деталях спектрометра - фонову складову.

У главі 2 описано вплив фізичних процесів до характеристичної складової аналітичного сигналу. Теоретичне забезпечення розробки цього питання грунтується на оригінальній програмі ТЕРЕН. Узагальнена формула інтенсивності I_{2i} враховує реальну розбіжність потоку первинного випромінювання та конкретну форму ефективного об'єму проби – того об'єму з котрого випромінювання реєструється детектором. Конкретні формули запропоновано для двох типів спектрометрів. До першого типу належать спектрометри з джерелом випромінювання, яке має форму прямокутника, перпендикулярного до площини, що проходить через його середину, середину проби та вхідної щілини детектора. Таке джерело для математичного опису умовно замінено ниткою, яка розташована над реальним джерелом. Переріз площиною ефективного об'єму проби має форму трикутника. Таке уявлення дозволило описати поверхневу густину m у даній точці ефективного об'єму проби як функцію кута φ падіння первинного випромінювання у цю точку:

$$m = \rho\, r\, \mathrm{tn}\psi\, \sin(\varphi - \varphi_0), \qquad (1)$$

де ρ– об'ємна густина проби, r– відстань від нитки до проби, ψ– кут відбору випромінювання, φ_0– мінімальний кут φ.

Загальну формулу інтенсивності записано:

$$I_{2i} = C_A\, \omega_{qA}\, p_{qi}\, I_{io} \qquad (2)$$

$$I_{io} = I_i + 0.5 \sum_B \left(C_B \sum_q \left(\omega_{qB} \sum_j \left(p_{qj}\, \mu^A_{mj}\, I_{ij}\right)\right)\right) \qquad (2a)$$

де

$$I_i = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{qi}} I_0(\lambda)\, S^A_{qp}\, \mu^A_{m\lambda}\, A_i\, d\lambda$$

та

$$I_{ij} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{qj}} I_0(\lambda)\, S^A_{qp}\, S^B_{qp}\, \mu^B_{m\lambda}\, A_{ij}\, d\lambda$$

Має рацію навести лише ті позначки, які відрізняють цю формулу від загальновідомих:

q– спектр K або лише один з спектрів: або L_1, або L_2, або L_3 (серію L замінено на спектри L_i); це стосується й спектрів M_i;

$\omega_{q\lambda}$ (or ω_{qB}) - ймовірність радіаційного переходу з оболонки (підоболонки) q елемента A (або B);

S_{qp} - ймовірність збудження q- оболонки (підоболонки) з урахуванням ймовірності йонізації інших оболонок та переходів Костера-Кроніґа;

A_i, A_{ij} - абсорбційні параметри мають форму:

$$A_i = (1-\exp(-m(\mu_1+\mu_2)))/(\mu_1+\mu_2) \qquad (3)$$

$$A_{ij} = U_{ij}(m)/(\mu_1+\mu_2) \qquad (4)$$

де $\mu_1 = \mu_{m\lambda}/\sin\varphi$; $\mu_2 = \mu_{mi}/\sin\Psi$

Очевидно, для першого типу спектрометрів повну інтенсивність від проби одержимо інтегруванням по куту φ:

$$A_i = \int_{\varphi_n}^{\varphi_2} (1-\exp(-m(\mu_1+\mu_2)))/(\mu_1+\mu_2)\, d\varphi \qquad (5)$$

$$A_{ij} = \int_{\varphi_n}^{\varphi_2} U_{ij}(\varphi)/(\mu_1+\mu_2)\, d\varphi \qquad (6)$$

де $\varphi_n = \varphi_0 + 0{,}001$; φ_2 - максимальний кут, а m подано формулою (1).

До другого типу віднесено спектрометри з торцьовими трубками, а поверхня проби розташована у площині, перпендикулярної до первинного потоку; та спектрометри з джерелом - точкою, розташованою на перпендикулярі до середини поверхні проби. Для них розроблено подібні співвідношення для абсорбційних параметрів:

$$A_i = 2\, r_{oz} \int_{\varphi_n}^{\pi-\varphi_n} (\operatorname{ctn}^2\varphi_{oz} - \operatorname{ctn}^2\gamma)^{1/2} \int_0^1 (1-\exp(-(\mu_1+\mu_2)m))/(\mu_1+\mu_2)\, dt\, d\gamma \qquad (7)$$

$$A_{ij} = 2\, r_{oz} \int_{\varphi_n}^{\pi-\varphi_n} (\operatorname{ctn}^2\varphi_{oz} - \operatorname{ctn}^2\gamma)^{1/2} \int_0^1 U_{ij}(t,\gamma)/(\mu_1+\mu_2)\, dt\, d\gamma \qquad (8)$$

де: $m = \rho\, d(t,\gamma)$; $d = b\,(a_1 - t^2)^{1/2}$; $\varphi_n = \varphi_{o3} + 0.001$

$a_1 = 1.001$; $b = r_{o3}(\sin\Psi_{o3}/\sin\varphi_{o3})(\sin(\gamma-\varphi_{o3})/\sin(\gamma+\varphi_{o3}))$

$\mu_1 = \mu_{m\lambda}/\sin\varphi$; $\mu_2 = \mu_{m1}/\sin\Psi_{o3}$

$\varphi = \operatorname{arc\,ctn}((t^2\operatorname{ctn}^2\varphi_{o3} + (1 - t^2)\operatorname{ctn}^2\gamma)^{1/2})$.

Індекс 3 позначає належність до другого типу спектрометрів.

Перехід від серії L до окремих спектрів L_i стримувала відсутність відповідних параметрів, тому запропоновано апроксимувати співвідношення ймовірностей радіаційних переходів для кожної підоболонки та переходів Костера-Кроніґа. Це забезпечило обчислення цих параметрів.

Комплекс програм ТЕРЕН має можливість розраховувати інтенсивності I_{2i} при загальноприйнятих припущеннях, що дає можливість порівнювати дані одержані за різними формулами. Проведено розрахунки інтенсивності для проб, які одночасно мають до 16 хімічних елементів. Кількість ліній характеристичного випромінювання, які збуджують аналітичну лінію, досягала сорока. Порівняння розрахунків з експериментом показало відсутність статистично значущої розбіжності між ними.

Розрахунки даних, опублікованих іншими авторами, дали нові висновки. Описані в літературі моделі врахування розбіжності первинного потоку не беруть до уваги реальну форму ефективного об'єму проби, яка, як виявляється, має істотне значення. Загально поширена думка про те, що для врахування розбіжності потоку треба переходити до нового "ефективного" кута, була б доцільною лише при використанні абсолютної інтенсивності, але завжди використовують лише відношення інтенсивності R, тому такий перехід вводить в оману. Загально відомі формули з достатньою точністю розраховують R для довжин хвиль лінії $\lambda > 1\text{Å}$. Це пов'язано з тим, що глибина генерації випромінювання для різних проб змінюється у тонкому шарові ефективного об'єму проби, але при переході до більш жорсткого випромінювання ($\lambda < 1\text{Å}$) глибина генерації значно зростає, тому реальний ефективний об'єм проби, коли його не враховувати, вносить додаткову похибку до величини R. При використанні джерела - точки зі значною розбіжністю потоку ($\delta\varphi \approx 120^\circ$)

різниця у даних розрахунків значно зростає зі збільшенням λ.

Формально закономірність, яка описує корекцію на процес ослаблення випромінювання аналітичної лінії у пробі, нагадує відомі співвідношення. Для будь-яких умов - визначається чи повний склад проби, а чи вміст частини елементів проби; аналізують або рідини, або порошкоподібні чи тверді (метали, стоплення) матеріали - при цілком знятих обмеженнях діапазону вмісту, який визначають рентгеноспектральним методом, для кожного хімічного елемента А проби, аналітичну лінію і котрого можна надійно зареєструвати, має місце залежність вмісту C_i цього елемента:

$$C_i = G_i \frac{\mu^x_{mi}}{\mu^A_{mi}} = G_i \mu^x_i \qquad (9)$$

де G_i - умовний вміст елемента А у пробі, масові долі, відсотки; μ^x_{mi} - масовий коефіцієнт ослаблення випромінювання аналітичної лінії і у пробі, яку аналізують; μ^A_{mi} -в атомах елемента А. Параметр μ^x_i - описує процес ослаблення аналітичної лінії у пробі. Далі наведено способи його визначення.

Новий параметр G_i визначають з аналітичного графіка, який описує процес фільтрації первинного випромінювання атомами елемента, який визначають:

$$G_i = f(R_i), \quad \mu^x_i = 1{,}0 \qquad (10)$$

де R_i - відношення інтенсивності I^c_i, зареєстрованої від стандартного зразка з довільним вмістом елемента А, до інтенсивності I^{10}_i від уніфікованого стандартного зразка (СЗ) типу АС-10, який містить 10% елемента А. Слід підкреслити, що інтенсивності I^c_i та I^{10}_i являють собою інтенсивності характеристичного випромінювання й не містять інших складових аналітичного сигналу, таких як фон та накладення ліній інших елементів. Синтетичні СЗ, які використовують при побудові таких графіків, не містять елементів, край поглинання котрих розташовані між аналітичною лінією і та межовою довжиною хвилі гальмового спектра рентгенівської трубки.

Для конкретного спектрометра та фіксованого режиму роботи аналітичний графік (10) є сталою величиною, яка не залежить від кількісного й якісного складу проби. Дослідження графіків елементів від свинцю до алюмінію дало можливість встановити, що

зсунення графіку до прямої $G_i=R_i$ проходить коли: підвищується напруга на трубці; зменшується кут ψ; збільшується товщина вікна рентгенівської трубки; переходять до аналізу по спектрам L або M. Аналітичні графіки ліній K_α групи елементів від Cu до Mo, одержані в однакових умовах, апроксимуються єдиною кривою з похибкою 0,5%. Подібні дані одержано й для спектрів L_i. Ця властивість забезпечує побудову графіка для будь-якого елемента інтерполяційно-екстраполяційним методом без використання СЗ.

Наведено теоретичне обґрунтування принципово нового підходу до введення корекції на два фізичних процеси: ефект селективного збудження вторинного випромінювання та ефект селективного поглинання первинного випромінювання атомами елемента, який заважає. Результати їх впливу на аналітичний сигнал, який створюють одні й ті ж атоми хімічного елемента B, проявляються одночасно. Тому висунуто ідею об'єднати результати впливу цих двох фізичних процесів на характеристичну складову аналітичного сигналу. Вплив визначено параметром $H_A^B = R_{iB}/R_{iO}$ – зміною інтенсивності характеристичного випромінювання при умові, що коефіцієнт μ_i^x є сталим. Це означає, що необхідно знайти таку інтенсивність R_{iO}, яку б мала ця аналітична лінія, коли б атоми елементів, які заважають, було замінено на атоми, які не заважають, але ж коефіцієнт μ_i^x залишився б без змін. Введення такої інтенсивності призводить до того, що для елемента A у присутності елемента B справедливе співвідношення (9), до котрого заносять параметр G_i, визначений по формулі (10) за інтенсивністю R_{iO}, а не за виміряною інтенсивністю R_{iB}.

Теоретичні дослідження параметра H_A^B дали можливість встановити, що існує однозначна функціональна залежність його від інтенсивності R_j – випромінювання однієї з ліній спектра, котрий утворює ці ефекти.

Проілюстровано це прикладом. Параметр H_A^B розраховано за групами синтетичних стандартних зразків, кожна з котрих має сталий вміст C_A елемента A й сталий коефіцієнт μ_i^x, але ж зі змінним вмістом C_B елемента B. За обчисленими (або виміряними експериментально) інтенсивностями аналітичної лінії елемента A будують залежність H_A^B від вмісту C_A та C_B. На рис.1 показано

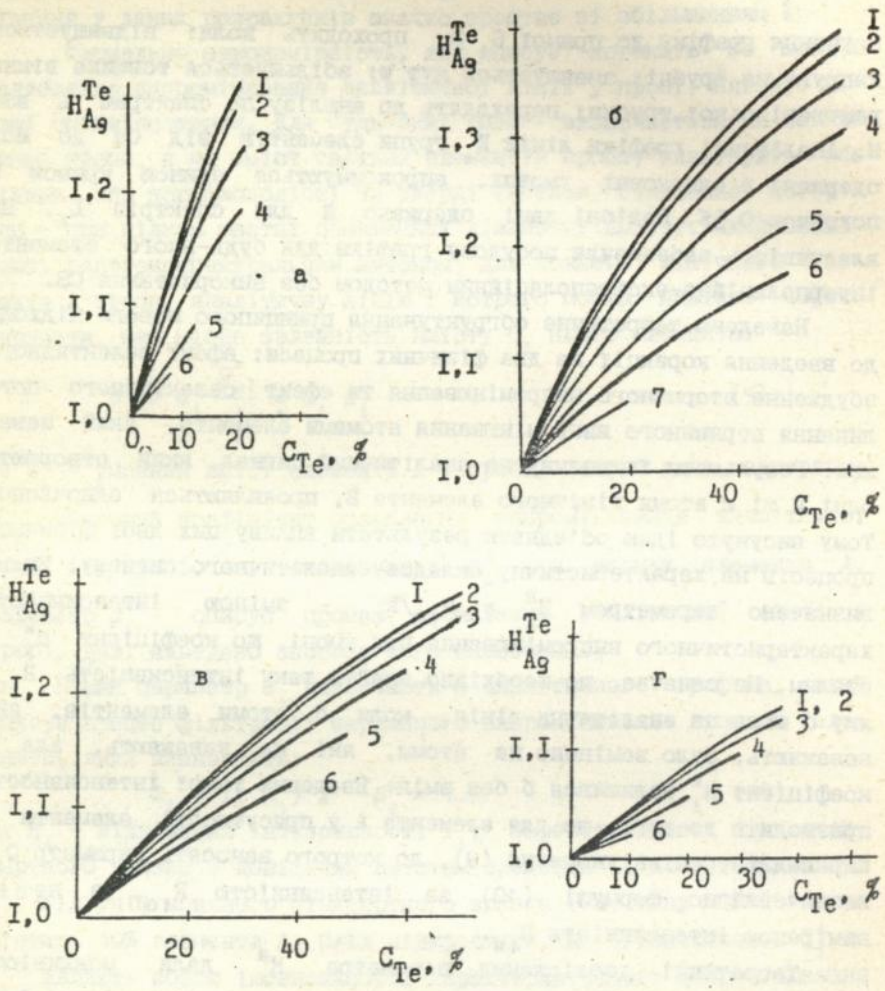

Рис.1 Залежність параметра H^{Te}_{Ag} від вмісту Te при напрузі $V_т$=70 кВ у зразках зі сталим коефіцієнтом μ^{x}_{i}:
а - 0,5; б - 1,0; в - 2,0; г - 3,0;
та постійним вмістом срібла: 1 - 1%; 2 - 2%;
3 - 5%; 4 - 10%; 5 - 20%; 6 - 30%; 7 - 50%

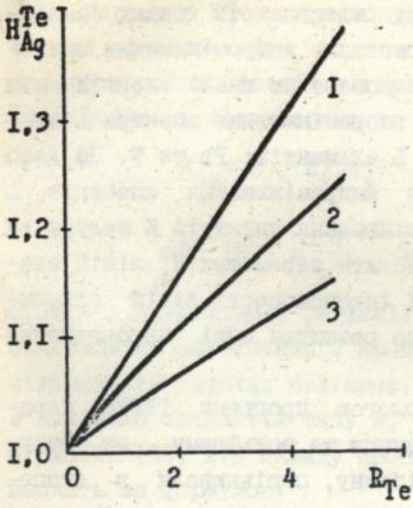

Рис. 2 Залежність параметра H_{Ag}^{Te} від інтенсивності TeK_α при напрузі V_T:
1 - 70 кВ; 2 - 50 кВ;
3 - 43 кВ

залежність H_{Ag}^{Te} інтенсивності AgK_α (напруга на рентгенівській трубці V_T=70 кВ) від вмісту Te та Ag при різних сталих значеннях коефіцієнта μ_i^x. Дані рисунка висвітлюють, що параметр H_{Ag}^{Te} істотньо залежить від трьох змінних C_A, C_B та μ_i^x. Звідси випливає, що використання такої залежності у методиках аналізу має дуже малу перспективу.

Розгляньмо розроблений методологічний підхід до цього питання. Для всіх СЗ розрахували відносну інтенсивність R_{Te} випромінювання TeK_α (відношення - до уніфікованого СЗ типу ТеС-10). Тіж самі дані H_{Ag}^{Te} (а їх виявилося понад двохсот), за якими побудували всі криві на рис.1, подано як функції R_{Te}. Множина цих точок апроксимована єдиною кривою, котру нанесено на рис.2 (крива 1). Стандартна похибка s_H апроксимації, яка характеризує розсіювання точок відносно кривої, дорівнює 0,005. Подібні криві, які одержано при напругах на трубці 50 та 43 кВ, нанесено також на рис.2 (криві 2 й 3). Таким чином, спостерігаємо однозначну залежність параметра H_{Ag}^{Te} від інтенсивності R_{Te} випромінювання TeK_α при будь-яких варіаціях вмісту C_A, C_B та коефіцієнта μ_i^x. Саме ця залежність є грунтом експресності й підвищеної точності результатів аналізу.

АНБ ім. В. Стефаника
АН УРСР

Слід розглянути ще одну важливу властивість таких залежностей на іншому прикладі. Характеристичне випромінювання спектра К елементів: Ag, Pd, Rh, Ru розташоване по шкалі енергій між спектрами К елементів: Te та Mo, а випромінювання спектра L елементів: Ir, Au, Pt - між спектрами L елементів: Pb та W. Це дало можливість по даним про збудження випромінювання спектрів L свинцю та вольфраму під дією випромінювання спектрів К телуру та молібдену методом інтерполяції обчислити параметри H_i^B ліній елементів: Pb, Ir, Au, Pt - як функції інтенсивності ліній елементів: Te, Ag, Pd, Ru та Rh. Це значно розширює межі впровадження рентгеноспектрального методу.

Теоретичні розрахунки за допомогою програми ТЕРЕН параметрів H_i^B випромінювання L_α й L_β свинцю та вольфраму , як функцій випромінювання K_α телуру й молібдену, порівнювали з експериментальними даними. Статистично значущої розбіжності між ними не виявлено.

Збудження аналітичної лінії, яка належить до спектра L, випромінюванням, котре належить також до спектра L, продемонстрували теоретично та й експериментально на прикладі пари вольфрам - свинець. Енергія фотонів PbL_α спроможня збуджувати випромінювання спектра L_3 вольфраму, але не спроможня збуджувати його спектр L_2. Усі три краї поглинання L_1, L_2, L_3 свинцю одночасно створюють ефекти селективного поглинання первинного випромінювання для кожного з спектрів L_1, L_2, L_3 вольфраму.

Подібні залежності пораховано теоретично й виміряно експериментально по синтетичним СЗ для парних комбінацій випромінювання спектрів К та спектрів: L_1, L_2, L_3 для елементів від Pb до Al, коли первинне випромінювання генерується рентгенівськими трубками з Re, W, Rh, та Pd анодами. Завдяки цього установлено, що однозначна залежність параметра H_i^B від інтенсивності R_j спостерігається для характеристичних ліній спектра К та спектрів: L_1, L_2, L_3, - похибка $s_н$ не виходить з інтервалу від 0,001 до 0,008. Слід наголосити, що завжди кожен спектр L_i розглядається як окремий спектр зі своїми лініями й єдиним краєм поглинання. Такі залежності визначаються конструктивними параметрами спектрометра та енергетичним спектром первинного випромінювання.

Параметр H_i^B використовують виключно при теоретичних дослідженнях ефектів. При підготовці програм розрахунків з метою досягнення оптимізації алгоритму й скорочення машинного часу цю залежність перетворено до іншої форми:

$$R_{i0} = R_{iв}\, F_i^B(R_j) \qquad (11)$$

де

$$F_i^B(R_j) = \frac{1}{H_i^B} = a\,R_j^2 + b\,R_j + 1 \qquad (11а)$$

a та b - коефіцієнти регресії для відрізка кривої, якою апроксимовано цю залежність . Криву розсікають на відрізки, аби не підвищувати ступінь поліному. Коли у пробі знаходяться не один, а декілька елементів типу B, то згідно з незалежністю закономірності (11) від складу проби, корекцію на усі ці елементи вводять за формулою:

$$R_{i0} = R_{i\times}\left(1 + \sum_B (F_i^B(R_j) - 1)\right) \qquad (12)$$

де x - позначає, що у пробі більш ніж один елемент B.

Ефекти селективного збудження третього та й вищих порядків враховують автоматично. Для цього величину F_i^B обчислюють за інтенсивністю R_j, котру ще не скоректовано на ефекти, які створюють інші елементи.

У главі 3 наведено способи обчислення та експериментального визначення масових коефіцієнтів ослаблення. Викладена система рівнянь зв'язку. Фізичний процес ослаблення випромінювання аналітичної лінії i у пробі коректують саме відносним коефіцієнтом μ_i^x за формулою (9). Визначення цього коефіцієнта є корінною проблемою рентгеноспектрального методу. Описано теоретичні розробки, які дозволили найти залежність між коефіцієнтом μ_λ^x ослаблення моноенергетичного випромінювання (з довжиною хвилі λ) у пробі та коефіцієнтом μ_i^x у тій же пробі:

$$\mu_\lambda^x = \mu_i^x\, x_\lambda + \sum_j k_\lambda^j\, C_j \qquad (13)$$

де j - елементи, края поглинання котрих розташовані між довжиною хвилі λ та лінією i, або ж з боку коротких хвиль від них; x_λ, k_λ^j - константи, які обчислюють за розробленими формулами. Ця залеж-

ність дозволяє по відомому коефіцієнту μ_i^x шляхом розрахунків одержати коефіцієнти для всіх аналітичних ліній у пробі. Таким чином, досить визначити коефіцієнт μ_i^x лише однієї лінії у пробі, яку аналізують.

Запропоновано декілька оригінальних способів експериментального визначення таких коефіцієнтів у пробі. Один з них - спосіб введення елемента М (або його хімічної сполуки) до проби. Після вимірювання від проби інтенсивності всіх аналітичних ліній до неї вводять кількісно елемент М, котрого проба не містить. За величиною параметра $C_м$ елемента М, розрахованого за виміряною від одержаної суміші інтенсивністю аналітичної лінії елемента М, розраховують коефіцієнт $\mu_м^x$ ослаблення аналітичної лінії елемента М у пробі, яку аналізують, за формулою:

$$\mu_м^x = k_1 / C_м + k_2 \qquad (14)$$

де k_1, k_2 - константи. Інші способи буде наведено далі.

Формування узагальненої системи рівнянь зв'язку починається з визначення певної групи елементів. Якісний склад групи визначає поставлена аналітична задача: до основних елементів, які визначають, слід додати й елементи, котрі створюють селективні ефекти для основних елементів.

Принцип побудови системи показано у двох варіантах. Таке ділення пов'язане зі способом визначення коефіцієнтів μ_i^x. У варіанті I узагальнена система рівнянь зв'язку призначена для кількісного визначення повного складу проби, яка містить N елементів. Вміст одного з цих елементів, який названо "головним" та позначено N-им, одержують відніманням від 100% суми інших (N-1) елементів, які безпосередньо визначають. Звідси витікає, що вміст головного елемента у пробі може змінюватися від 0 до 100%, крім того, коефіцієнт μ_i^x для кожної аналітичної лінії обчислюється за коефіцієнтами ослаблення в атомах кожного з елементів проби.

У варіанті II узагальнена система рівнянь зв'язку призначена для кількісного визначення вмісту лише частини L елементів, які входять до проби. Коефіцієнт $\mu_м^x$ для будь-якого моноенергетичного випромінювання мусить бути визначеним за будь-яким способом. Зрозуміло, що коефіцієнти для аналітичних ліній будуть

обчислені за формулою (13). Кількісний та якісний склад проби може мінятися довільно.

Узагальнену систему рівнянь зв'язку записують:

Варіант I:

$$(1/G_i + 0{,}01(\mu_i^N - 1))\, C_i + 0{,}01 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N-1} (\mu_i^N - \mu_i^j) C_j = \mu_i^N \qquad (15)$$

де i = 1,2,3,....,N-1. Кількість рівнянь N-1 дорівнює кількості невідомих C. Досить просто ця система рівнянь розповсюджується й на проби, які містять оксиди, нітриди та й інші подібні стабільні сполуки елементів, які визначають, з тими елементами, які не визначають цим методом.

Варіант II:

$$(1/G_i - k_i^i)\, C_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{L} k_i^j C_j = \mu_M^x x_i \qquad (16)$$

де i = 1,2,3,....,L. Кількість рівнянь L дорівнює кількості невідомих C.

Експериментально визначають лише параметр G_i та коефіцієнт μ_M^x, а решта коефіцієнтів - константи. Узагальнена система рівнянь зв'язку є системою лінійних алгебраїчних рівнянь. За методом Ґауса точну розв'язку системи можна одержати при великій кількості змінних, яка може досягти п'ятидесяти.

На діапазон вмісту, який визначають, не накладено обмежень. За варіантом I діапазон - від границі визначення до 100%, а за варіантом II - до верхньої межі діапазону (60-80%), яка визначається можливістю методу аналізу. Параметр G_i є складною функцією як характеристичної складової, так й фонової. Визначають цей параметр за коефіцієнтами, які не залежать від кількісного та якісного складу проби. Таким чином, для "прив'язки" узагальненої системи рівнянь зв'язку до режиму роботи спектрометра досить виміряти інтенсивність лише від уніфікованого СЗ типу АС-10, тобто для масового аналізу потрібна кількість СЗ, яка не перебільшує кількості елементів, які безпосередньо визначають.

Для порівняння показано, що при способі внутрішнього стандарту операція введення елемента, з котрим порівнюють, цілком збігається з введенням елемента M при визначенні коефіцієнта μ_M^x.

але при використанні узагальненої системи рівнянь зв'язку одночасно можна визначати до 50 елементів при знятих обмеженнях на діапазон вмісту, немає проблеми вибору елемента М, неможливим став його вплив на аналітичні лінії.

У главі 4 описано дослідження складових фону та використання їх у системі рівнянь зв'язку. Фон складається переважно з рентгенівського випромінювання, розсіяного на пробі, кристалі -аналізаторі та деталях спектрометра. З часів Комптона аж до сьго часу одні вчені використовують для розрахунків масовий коефіцієнт розсіювання σ_m, але інші вже в 30-ті роки замінили його інтенсивністю $I_j(s)$ розсіювання на кристаліті j. Змінна $s = \sin\vartheta/\lambda$. Така заміна забезпечила успіх теоретичному й практичному розвитку рентгеноструктурного методу дослідження матеріалів.

Проведено теоретичне узагальнення формули інтенсивності розсіяного випромінювання на геометрію рентгенівського спектрометра з розбіжним потоком первинного випромінювання при використанні інтенсивності $I_j(s)$. Для математичного опису розбіжності потоку використовували описану раніше модель врахування такої розбіжності. Виявлено, що при розсіюванні однієї характеристичної лінії первинного випромінювання на пробі утворення дифракційних максимумів проходить одночасно від кристалітів, міжплощинні відстані котрих входять до інтервалу, який визначається кутом розбіжності первинного випромінювання.

Одержані автором на підставі розвиненої теорії результати розрахунку інтенсивності $I_т$ відбиття та відповідні експериментальні дані інтенсивності $I_в$, котри було запозичено з публікацій інших авторів, які висвітлено для порівняння у табл.1, підтверджують достовірність теоретичного узагальнення.

Тесретично описано механізм формування структурних рефлексів при розсіюванні гальмового первинного випромінювання на пробі. Доведено, що експериментально не можливо виявити залежність інтенсивності гальмового спектра від структури проби. Таким чином, перший раз дано теоретичну інтерпретацію незвичним експериментально зареєстрованим багатьма авторами співвідношенням між інтенсивністю характеристичного (або гальмового) випромінювання, розсіяного на пробі, та структурою цієї проби.

Таблиця 1

Інтенсивність відбиття для серії L вольфраму

Лінія	Na Cl		Si C		Si – полікрист.	
	$I_т$	$I_в$	$I_т$	$I_в$	$I_т$	$I_в$
γ_1	0,24	0,24	0,02	0,03	0,17	0,17
β_2	0,73	0,80	0,56	0,66	0,44	0,30
β_3	0,33	0,32	0,24	0,66	0,18	0,14
β_1	2,08	1,90	1,01	1.00	0,61	0,65
β_4	0,16	0,20	0,14	0,16	0,09	0,16
α_{12}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Запропоновано формулу інтенсивності відрізку (λ_2,λ_3) гальмового спектра, розсіяного на пробі пружньо й непружньо в інтервалові кутів $(\vartheta_2,\vartheta_3)$:

$$I_p = k \int_{\vartheta_2}^{\vartheta_3} \int_{\lambda_2}^{\lambda_3} \frac{I_0(\lambda)}{\mu_m} \sum_j \frac{C_j I_j(\varepsilon)}{M_j} A(\vartheta,\lambda)\, d\vartheta\, d\lambda \qquad (17)$$

де

$$A(\vartheta,\lambda) = 1 - \exp\left(- \frac{\mu_m P r \sin 2(\vartheta - \vartheta_2)}{V \cos\psi} \left(1 + \frac{\sin\psi}{\sin(2\vartheta - \psi)}\right)\right)$$

P – маса проби, V – об'єм проби, r – відстань (див. формулу (1)). Інші позначки загальновідомі.

Проведено пошуки однозначних функціональних залежностей коефіцієнта μ_i^x від інтенсивності фону при задовільному коефіцієнтові чутливості. Для таких досліджень приготували синтетичні СЗ. За їх складом розрахували інтенсивності I_p та експериментально виміряли інтенсивності фону. Для СЗ , які містять хімічні елементи з атомними числами $Z < 27$, при розсіюванні на них первинного випромінювання з $0{,}2 < \lambda < 2\text{A}^{\circ}$ встановлено закономірності. Випромінювання, розсіяне непружньо, забезпечує найбільший коефіцієнт чутливості, але у зв'язку з тим, що ширина смуги розсіювання та її центр змінюються не монотонно, при апроксимації поліномом стандартна похибка s_p виявилася значною й тому не пропонується використання цієї смуги. Випромінювання, розсіяне

пружньо, має малий коефіцієнт чутливості, має значну похибку s_p та істотньо залежить від структури проби, тому використання цього випромінювання недоцільне. Смуга гальмового випромінювання, розсіяного пружньо й непружньо на пробі, забезпечує задовільний коефіцієнт чутливості, тому автором запропоновано спосіб визначення коефіцієнта μ_i^x саме за допомогою цієї залежності.

Надійне визначення коефіцієнта μ_i^x за інтенсивністю фону забезпечується при умові, що смуга фону та аналітична лінія розташовані в оптимальному інтервалові $0{,}5 < \lambda < 1{,}3$ Å. При зсуненні у бік коротких довжин хвиль - зростає складова фону, яку створює розсіювання на деталях спектрометра, але ж при зсуненні у інший бік - знижується внесок гальмового випромінювання до фону.

В оптимальному інтервалові розташовані аналітичні лінії елементів з $Z > 27$. Саме для визначення вмісту цих елементів й запропоновано цей спосіб. Збільшення у пробі вмісту елемента, який визначають, неадекватно змінює залежність інтенсивності фону від коефіцієнта μ_i^x, що проявляється, наприклад, у зменшенні до 2% верхньої межі діапазону вмісту, який визначають за способом стандарту-фону. Розроблено спосіб введення корекцій, що зняло це обмеження.

Розрізняють два взаємних розташування лінії та фону по спектру: 1/ коли між ними нема краю поглинання елемента, який визначають; 2/ коли є такий край. Для першого випадку з формули (17) витікає залежність між інтенсивністю I_p^u, яку виміряно від проби, та інтенсивністю I_p^x, зкоректованою на додаткове розсіювання, яке спричинено наявністю у пробі елемента, котрий визначають

$$I_p^u = I_p^x + \eta\, G_i \qquad (18)$$

де η - константа. За цією формулою обчислюють інтенсивність I_p^x, котру потім використовують для визначення коефіцієнта μ_i^x. Для другого випадку подібне співвідношення записують:

$$I_p^x = I_p^u\, Y = I_p^u\,(1 + d\, G_i + a\, G_i^2) \qquad (19)$$

де a, d - константи.

Такий спосіб визначення коефіцієнта μ_i^x забезпечів візначення вмісту елементів у діапазоні від границі визначення до 60-80%. Коли у пробі присутні й інші елементи з Z > 27, то корекцію на їх вплив вносять таким же чином.

Експериментально вивчали спектральний склад фону, який містить: характеристичне випромінювання деталей спектрометра, генероване під дією первинного та вторинного випромінювання; випромінювання проби, розсіяне на деталях спектрометра; випромінювання, яке дифузно та некогерентно розсіяне кристалом-аналізатором. Вимірювання проведено з кристалом-аналізатором та потім повторено без нього від 35 синтетичних СЗ, котрі містили хімічні елементи від берилія до вісмуту. Детектор встановлено на довжину хвилі 0,28Å, напруга на рентгенівській трубці - 22 кВ. При цих умовах детектор не реєструє первинне випромінювання, розсіяне на пробі. Розподіл інтенсивності фону по енергіям фотонів досліджено одноканальним диференційним амплітудним аналізатором імпульсів. У такий спосіб експериментально одержано дані про склад фону у залежності від атомного числа елемента, який містить СЗ.

Порівняння даних, одержаних з кристалом-аналізатором та без нього свідчить, що випромінювання, розсіяне дифузно й некогерентно на кристалі-аналізаторі, експериментально не виявлено. У деяких випадках спостерігається функціональна залежність інтенсивності саме цього фону (без складової розсіювання на пробі) від коефіцієнта μ_i^x. Наведено приклад успішного використання такої залежності для визначення коефіцієнта μ_i^x при масовому аналізі, коли вміст елементів з Z > 27 у пробі стає значним.

Значним результатом досліджень є система рівнянь зв'язку, яка забезпечує визначення вмісту елементів у рідинах:

$$C_A = k_1 U_A + k_2 U_A^2 \qquad (20)$$

де U_A - відношення лінія/фон, але це фон - гальмове випромінювання, розсіяне пружньо й непружньо на пробі; k_1, k_2 - параметри, котрі визначають за синтетичними СЗ. Ця формула використовується при масовому одночасному визначенні благородних металів (семи елементів) у водних та органічних розчинах у діапазоні від 0,01 до 10,0 г/л, при вимірюванні фону лише на одній смузі спектра.

Розглянуті закономірності фізичних процесів розсіювання рентгенівського випромінювання використано для розрахунку фону на аналітичній лінії. Не менш важливим є спосіб обчислення фону при аналізі сталі. Поруч зі СЗ вимірюють інтенсивність $I_Ф$ від чистого заліза. Корекцію на фон запроваджують за формулою:

$$R_{i\times} = I_{i0} D_i - \sum_j \delta_{ij} R_{j\times} \qquad (21)$$

де

$$I_{i0} = I_i - I_Ф; \qquad D_i = 1 / I_i^{i0} \qquad (21а)$$

I_i - інтенсивність аналітичного сигналу, δ_{ij} - коефіцієнти, за допомогою котрих враховують зміну фону при заміні заліза на певну кількість (яку визначає $R_{j\times}$) конкретного елемента, який міститься у пробі. До суми входять всі елементи проби, крім заліза.

У главі 5 висвітлено м е т о д и к и м а с о в о г о а н а л і з у п р и в і д о к р е м л е н о м у в р а х у в а н н і ф і з и ч н и х п р о ц е с і в. Розроблені закономірності фізичних процесів створили грунт для нового способу аналізу. Цей спосіб реалізовано при вирішуванні конкретних аналітичних задач шляхом створення методик масового аналізу.

Уніфікація корекцій аналітичного сигналу дозволила запропонувати конкретні параметри, котрі мусили б бути аналітичними характеристиками рентгенівських спектрометрів. Ці характеристики дозволили співставити три покоління рентгеноспектрального обладнання. Сучасне обладнання відрізняється високим ступенем автоматизації та більш високою відтворенністю результатів вимірювання інтенсивності. У той же час, орієнтація при конструюванні рентгенівських спектрометрів переважно на використання лише статистичних способів аналізу не сприяє широкому впровадженню більш ефективних способів.

Для кожної методики операції по розрахунку вмісту зведено до єдиного алгоритму. Проблему СЗ розв'язано декількома шляхами. При аналізі порошкоподібних матеріалів готували синтетичні СЗ типу АС-10 (СЗ, який не містить елемента А - використовують для вимірювання фону). При аналізі сталей не було можливості виготовлення таких СЗ. Для їх заміни запропоновано використовувати реперні СЗ (РСЗ) - це ті ж (ГСО СССР) державні СЗ (або СЗП - СЗ

підприємства) складу сталей. Єдиною вимогою до таких СЗ є забезпечення надійної реєстрації аналітичної лінії. Тому один СЗ може бути РСЗ для кількох аналітичних ліній. За виміряною інтенсивністю аналітичного сигналу від РСЗ та за його повним хімічним складом програма розраховує інтенсивності I_i^{io}.

Результати аналізу промислових проб та СЗ, одержані по кожній з описаних далі методик, порівнювали з даними інших методів аналізу (або атестаційними даними) за допомогою методів математичної статистики. Правильність одержаних результатів забезпечила впровадження методик до масового аналізу.

Методику СОРСК розроблено для визначення Mo та Cu в порошкоподібних матеріалах, які містять крім цих ще елементи з $Z < 27$ у довільній кількості. В основу методики покладено варіант II узагальненої системи рівнянь зв'язку. Коефіцієнти μ_i^x визначають за інтенсивністю фону, виміряного на одній смузі поруч з лінією MoK_α. Діапазон вмісту, який визначають, від границі визначення до 60%. Відтвореність результатів визначення Mo та Cu фактично однакова й зростає з 30 до 80, коли вміст збільшується від 1 до 60%. Границя визначення для Mo дорівнює 0,003%, для Cu - 0,008%. Методику впроваджено на Сорському молібденовому комбінаті, в інститутах Сибцветметнїпроект та Гінцветмет.

Методику НОРП розроблено для одночасного визначення вмісту Ru, Rh, Pd, Ag та Te у порошкоподібних матеріалах, які містять крім цих ще елементи з $Z < 30$ у довільній кількості. В основу методики покладено варіант II узагальненої системи рівнянь зв'язку. Коефіцієнти μ_i^x визначають за інтенсивністю фону, виміряного на двох смугах, одна з котрих це гальмове випромінювання, розсіяне пружньо й непружньо на пробі, а друга - випромінювання, розсіяне на деталях спектрометра. До виміряних інтенсивностей вводили корекції на додаткове розсіювання на атомах елементів, які визначають, за формулою (18). Відтвореність результатів визначення всіх елементів дорівнює 50, коли вміст елементів більше за 1%. Границя визначення Ru, Rh, Pd дорівнює 0,005%, а для Ag та Te - 0,01% (напруга на трубці - 43 кВ). Методику впроваджено на Норильському ГЗК.

Методику НОРД розроблено для одночасного визначення вмісту Te, Ag, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Pt, Pb, та Se у порошкоподібних матеріалах, які містять крім цих ще елементи з Z < 30 у довільній кількості. В основу методики покладено варіант II узагальненої системи рівнянь зв'язку. Коефіцієнти μ_i^* визначають шляхом введення елемента M до проби. Верхня межа діапазону - 20%. Відтвореність результатів - від 20 до 50, коли вміст більший за 1%. Границя визначення для Ag, Pb, Se дорівнює 0,01%, а для інших - 0,005%. Методику впроваджено в інституті Сибцвєтметніпроект.

Результати аналізу СЗП, одержані по кожній з методик: СОРСК, НОРП, НОРД, були порівняні з даними хімічного аналізу цих СЗП, виконаного у різних лабораторіях. Жодного разу не спостерігали наявність значущої систематичної похибки при таких порівняннях.

Методику СЕТАМ розроблено для повного аналізу сталей на основі заліза. Одночасно визначають вміст 15 елементів: Mo, Nb, Zr, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ti, S, P, Si, Al. В основу методики покладено варіант I узагальненої системи рівнянь зв'язку, де головним призначено залізо. Всі марки сталей аналізують за єдиними коефіцієнтами узагальненої системи рівнянь зв'язку з використанням РСЗ. Час обчислення складу однієї проби на ПЕОМ дорівнює 15 с., а 6 проб разом - 20 с. Методику впроваджено на Московських заводах "Серп та молот" та "Фрезер". На сьогодні це єдина методика, яка дозволяє одночасно у будь-яких марках сталей визначати вміст 15 елементів у діапазоні від 0,001 до 50%. Таким чином можна порівняти в однотипних умовах вміст кожного з елементів в усіх наявних державних СЗ (ГСО).

Щоб оцінити відтвореність та правильність результатів аналізу було проаналізовано групу з 51 стандартного зразка, до котрої входить чисте залізо типу RE-12, 3 СЗП, та 47 державних СЗ (ГСО) з комплектів: 1ФМ-, ЛГ-, ЛРГ-, 119-, 126-, 140-, УГ-. Для кожного елемента така група забезпечила практично рівномірний розподіл вмісту у діапазоні від границі визначення - 0,001 до верхньої межі: Ni - 35%; Cr - 30%; W, Mn - 20%; Mo,Al - 10%; Cu,V,Ti - 5%; Nb,Si - 1,5%; Zr,P - 0,15%; S - 0,09%. Діапазон для Fe - від 40 до 99,96%. Проведено 9 незалежних (з

окремою підготовкою проб) паралельних вимірювань, з котрих обчислено 765 середніх значень вмісту C_p та відповідних дисперсій s_p^2. Лише для 515 з них існують відповідні паспортні дані: вміст C_x та дисперсії s_x^2. Для основного масиву даних стандартна похибка s_p у два - п'ять разів менша за стандартну похибку s_x, це збігається з даними інших авторів. Не більш як 10% похибок s_p перебільшують величину s_x. Ці обставини значно обмежують можливості t-критерію.

При порівнянні вмісту C_p з вмістом C_x за допомогою t-критерію виявлено, що у 263 випадках немає статистично значущої різниці між ними. До цього загалу входять 140 атестованих даних ГСО. Інші 252 значення C_p та C_x порівнювали за вимогами стандартів на допуски для близьких за складом марок сталей. У 217 випадках розбіжність $\Delta C = C_p - C_x$ не виходить за границі допусків. Серед цього загалу було 105 атестованих даних ГСО. Для останніх 35 даних, з котрих 12 належало до атестованих даних ГСО, проведено порівняння різниці ΔC з кожним окремо вмістом C_j інших елементів СЗ за допомогою кореляційного аналізу. Встановлена повна відсутність стохастичного лінійного зв'язку між ΔC та C_j. Звідси випливає, що величина ΔC обумовлена факторами, які не мають відношення до методики СЕТАМ.

Наведені приклади реалізації нового способу аналізу показують незначущість (близкість до нуля) систематичної похибки, тобто підвищення точності результатів аналізу.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеної роботи встановлено нові та узагальнено вже відомі закономірності фізичних процесів генерації вторинного рентгенівського випромінювання на грунті чого створено фізичні основи експресного рентгеноспектрального аналізу підвищеної точності. Це дало можливість цілком відмовитися від відомих способів, які базуються на статистичному підході, та створити нові методологічні основи аналізу , які грунтуються виключно на фізичних закономірностях.

Досягнуто наступні головні результати :

1. Розроблено фізичні основи повного врахування взаємних впливів елементів, яке базується на відокремленому врахуванні

фізичних процесів: ослаблення кожної аналітичної лінії безпосередньо у пробі; фільтрації первинного випромінювання атомами елемента, який визначають; ефекту селективного збудження вторинного та ефекту селективного поглинання первинного випромінювання атомами елемента, який заважає; розсіювання первинного випромінювання на деталях спектрометра; накладення характеристичного випромінювання інших атомів проби. Кожен з цих процесів описують уніфікованим співвідношенням, яке не залежить від інших.

2. Теоретичну залежність інтенсивності вторинного випромінювання узагальнено на розбіжний потік первинного випромінювання та конкретні розміри ефективного об'єму проби з урахуванням конструктивних параметрів спектрометра при відокремленому розрахунку інтенсивності кожного з спектрів: K, L_1, L_2, L_3.

3. Проведено теоретичне та експериментальне дослідження одночасного впливу двох фізичних процесів: ефекту селективного збудження вторинного та ефекту селективного поглинання первинного випромінювання атомами елемента B, який заважає, на характеристичну складову аналітичного сигналу елемента A, який визначають. Для даної пари елементів A та B встановлено функціональну залежність між результатом дії цих процесів та інтенсивністю характеристичної лінії елемента B при наявності у пробі будь-якої кількості інших елементів, які теж заважають, тобто при довільних варіаціях кількісного й якісного складу проби. Такі залежності продемонстровано на чотирьох незалежних спектрах: K, L_1, L_2, L_3 для елементів від Pb до Al, для спектрометрів різного типу, при різному складі первинного випромінювання. Такі залежності можна одержати й методом інтерполяції від подібних залежностей для інших пар.

4. Розроблено математичну залежність, яка враховує фізичний процес фільтрації первинного випромінювання атомами елемента, який визначають, у вигляді аналітичного графіка, побудованого на засадах уніфікації, що дозволяє методом інтерполяції побудувати такі залежності для сусідніх елементів. Доведено, що пониження ступеня фільтрації (тобто наближення графіку до прямої лінії) можна досягти лише за рахунок зниження ефективності збудження лінії (зменшення кута φ, збільшення товщини вікна трубки, переходу до спектрів L та M, та й інше).

5. Теоретичну формулу інтенсивності розсіяного випромінювання узагальнено на геометрію рентгенівського спектрометра з розбіжним потоком первинного випромінювання. Описано формування структурних рефлексів при розсіюванні гальмового та характеристичного первинного випромінювання на кристалітах проби. Наведено результати кількісного обчислення інтенсивності цих рефлексів. Це дало можливість уперше пояснити експериментальну залежність характеристичного розсіяного випромінювання від структури та повну відсутність такої залежності для гальмового випромінювання. Встановлено нові функціональні залежності масового коефіцієнта ослаблення від інтенсивності розсіяного випромінювання.

6. Розроблено уніфіковані способи розрахунку інтенсивності фону на аналітичній лінії, які враховують повний хімічний склад проби та накладення характеристичного випромінювання.

7. Запропонувано способи теоретичного розрахунку відносних масових коефіцієнтів ослаблення випромінювання всіх аналітичних ліній у пробі, та способи експериментального визначення цих коефіцієнтів за інтенсивністю розсіяного випромінювання, а також шляхом введення елемента М до проби. Ці способи забезпечують визначення або частини елементів проби, або усіх елементів.

8. Розроблено основи формування залежностей, які враховують вплив фізичних процесів на аналітичний сигнал - узагальненої системи рівнянь зв'язку, коефіцієнти котрої є складними функціями вимірюної інтенсивності аналітичного сигналу та масових коефіцієнтів ослаблення для довільних варіацій кількісного складу проби від 0 до 100%. Ця система забезпечує одночасне визначення вмісту до 50 хімічних елементів у пробі. Фактично для будь-якого хімічного елемента корекції на вплив всіх фізичних процесів на аналітичний сигнал можна отримати інтерполяційно-екстраполяційним методом, це забезпечує аналіз при наявності лише одного СЗ для цього елемента. Такий зразок може бути одночасно СЗ для декількох аналітичних ліній.

9. Розроблено комплекс програм ТЕРЕН, який забезпечує теоретичні розрахунки інтенсивності лінії характеристичного випромінювання серії К та відокремлених спектрів серії L, а також усі необхідні розрахунки для нового способу аналізу.

10. Розроблено та впроваджено методики для масового експресного аналізу продуктів технологічного виробництва, які основано на відокремленому врахуванні фізичних процесів.

Методика СОРСК визначення Mo та Cu в рудах та продуктах збагачення, яку впроваджено на Сорському молібденовому комбінаті, в інститутах Сибцветметніпроект та Гінцветмет, забезпечила зменшення чисельності персоналу аналітиків у тричі. Впровадження методики НОРП одночасного визначення Ru, Rh, Pd, Ag у сімох продуктах Норильського ГЗК надало можливість скоротити витрати часу на аналіз однієї проби у шість разів. Впровадження методики НОРД одночасного визначення сімох благородних та трьох кольорових металів в інституті Сибцветметніпроект забезпечило експресний аналіз десяти проб протягом п'яти годин замість 28 робочих змін, потрибних для їх аналізу хімічним методом. Визначення благородних металів у рідинах провадиться прямим способом у діапазоні від 0,01 до 10,0 г/л, це в 10 - 15 разів швидше, ніж хімічним методом. Методика СЕТАМ одночасного визначення 15 елементів у всіх марках сталей з використанням лише вісьмох СЗ, яку впроваджено на Московських заводах "Серп та молот" та "Фрезер", забезпечила підвищення точності (незначущость систематичної похибки) результатів аналізу для всіх елементів.

Основні наукові результати дисертації опубліковано в наукових виданнях:

1. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ. Вопросы теории и способы унификации.- Киев: Наукова думка, 1984.- 160 с
2. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ. Раздельный учет физических процессов.- Киев: Наукова думка, 1992.- 235с
3. Верховодов П.О. Когерентне розсіювання первинного випромінювання при рентгеноспектральному аналізі // Доп. АН УССР., Сер. А.- 1984.- N 2.- С. 56-59
4. Верховодов П.А. Уравнения связи при унификации рентгеноспектрального анализа // Докл. АН СССР.- 1984.- 279, N 6. - С. 1389-1391
5. Верховодов П.О. Розвиток способу стандарту - фону для рентгеноспектрального визначення Mo у розчинах // Укр. хім. журн. - 1975.- 41, N 3.- С. 273-276

6. Верховодов П.А. Одновременное рентгеноспектральное определение Ru, Rh, Pd и Ag // Журн. аналит. химии.- 1967.- 22, вып. 8. - С. 1214 - 1218
7. Верховодов П.А., Толстопятенко Л.И. Рентгеноспектральное определение Te и Pt // Там же.- 1971.- 26, вып. 4. - С. 791 - 795
8. Верховодов П.А. Молодецкая Н.Е., Конев А.В. Рентгенофлуоресцентное определение благородных и цветных металлов в порошкообразных технологических продуктах //Там же.- 1975.- 30, вып. 3.- С. 472-478
9. А. с. 401915 СССР Мкл.[4] G 01 N 23/22. Способ определения массовых коэффициентов ослабления / П.А. Верховодов.- N 1626970; Заяв. 22.02.71; Опубл. 12.10.73, Бюл. N 41.- 2с.
10. А. с. 1691724 СССР Мкл.[4] G 01 N 23/223. Способ рентгенофлуоресцентного анализа многокомпонентного образца, содержащего N определяемых элементов / П.А. Верховодов.- N 4770741; Заяв. 09.10.89; Опубл. 15.11.91, Бюл. N 42.- 7с.
11. Верховодов П.А. Рентгеноспектральное определение Ni по К-краю поглощения // Заводская лаб.- 1964.- 30, N 4.- С. 434-436
12. Верховодов П.А., Горбатенко Л.С. Использование рассеянного излучения при рентгеноспектральном анализе Mo // Там же.- N 6. - С. 691-694
13. Верховодов П.А. Рентгеноспектральное определение Mo и Cu в порошкообразных продуктах Сорского комбината // Там. же.- 1967.- 33, N 8.- С. 965-967
14. Александрова И.П., Бондаренко Г.В., Верховодов П.А., Крамида Е.К. Дополнение.- В кн.: Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей: Перев. с англ. //Х.А. Либхафски, Г.Г. Пфейфер, Э.Г. Уинслоу, П.Е. Земани. - М.: Металлургия.- 1964.-С. 321-329
15. Верховодов П.А. Программа расчета концентраций химических элементов по интенсивностям рентгеновского излучения при локальном анализе электронным зондом / Ин-т проблем материаловедения АН Украины.- Киев, 1979.- 44 с.- Деп. в Госфонде алгоритмов и программ СССР 12.11.79, N 5331 (Укр. респ. фонд)

16. Верховодов П.А. Комплекс программ ТЭРЭН расчета коррекций при рентгеноспектральном анализе безэталонным способом по вторичным (флуоресцентным) спектрам / Ин-т проблем материаловедения АН Украины.- Киев, 1986.- 92 с.- Деп. в Госфонде алгоритмов и программ СССР 21.11.86, N 50870000851 (ФАП АН Украины, АП 0128)

17. Верховодов П.А. Опыт применения рентгеновской спектроскопии для определения благородных металлов / Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов.- М.: Изд-во ин-та Цветметинформация, 1967.- С. 3-11

18 Верховодов П.А. Оптимальная толщина поглотителя при рентгеноспектральном анализе растворов по скачку поглощения // Современные методы хим. и спектр. анализа материалов: Сб. обзоров и методик.- М: Металлургия, 1967.- С. 272-274

19. Верховодов П.А. Рентгеноспектральное определение Мо в рудах и продуктах обогащения Сорского комбината // Сб. докл. науч. - техн. конф.- Красноярск: Красноярское кн. изд- во, 1966. - С. 231-236 (Труды Сибцветметниипроект, вып. 1)

20. Верховодов П.А. К методике изучения аналитических характеристик пульпы при рентгеноспектральном анализе // Там. же.- С. 273-241

21. Верховодов П.А. К вопросу исследования рассеянного рентгеновского излучения и его использования в рентгеновской спектроскопии // Науч. тр. ин-та / Сибцветметниипроект, 1968 - Вып. 2.- С. 302-310

22. Верховодов П.А., Григорьев Э.В. Исследование составляющих фона, обусловленных конструкцией рентгеновского спектрометра, при флуоресцентном рентгеноспектральном анализе // Там же.- 1972.-Вып. 5.- С. 5-15

23. Верховодов П.А., Каплина Н.И. Расчет величины эффектов селективного возбуждения рентгеновской флуоресценции для элементов: Ru, Rh, Pd и Ag в приближении "бесконечно- толстого" слоя // Там же.- С. 27-32

24. Верховодов П.А., Молодецкая Н.Е. Способ учета эффектов селективного возбуждения флуоресценции L-серии при рентгеноспектральном определении благородных металлов // Там же.- 1973. - Вып.- 6.- С. 39-46

25. Разработка методик спектрального и рентгеноспектрального анализа./Отчет// Сибирский гос. проектный и НИИ цветной металлургии Сибцветметниипроект; Руководители темы Г.Н. Верхотуров и П.А. Верховодов.- N 4207.- Красноярск, 1963.- 87с

26. Разработка методики рентгеноспектрального определения Ag, Pd Rh, Ru в сухих порошкообразных материалах Норильского ГМК /Отчет// Сибирский гос. проектный и НИИ цветной металлургии Сибцветметниипроект; Руководитель темы П.А. Верховодов.- N 4213.- Красноярск, 1966.- 80с

27. Разработка методов рентгеноспектрального экспрессного определения платиновых металлов в различных продуктах Норильского ГМК /Отчет// Сибирский гос. проектный и НИИ цветной металлургии Сибцветметниипроект; Руководитель темы П.А. Верховодов.- ГР 68000323; N 15-66-16.- Красноярск, 1970.- 69с

Підписано до друку 27.10.92. Формат 60*84/16. Друк офсетний.
Папір офсетний. Ум. друк. арк. 1,86. Ум. фарбо-відб. 1,88,
Обл.-вид. арк. 1,46. Тираж 120 пр. Зам. 1264.
Інститут проблем матеріалознавства АН України.
252680. МСП, м, Київ, вул. Кржижанівського, 3.
Ротапрінт Інституту проблем матеріалознавства АН України.
252680. МСП, м, Київ, вул. Кржижанівського, 3.

Ав 26.338