

В. П. АФОНИН
Т. Н. ГУНДЧЕВА

РЕНТГЕНО-
СПЕКТРАЛЬНЫЙ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ
АНАЛИЗ
ГОРНЫХ ПОРОД
И МИНЕРАЛОВ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. академика А. П. ВИНОГРАДОВА

543.4+549

В. П. АФОНИН, Т. Н. ГУНИЧЕВА

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ
АНАЛИЗ
ГОРНЫХ ПОРОД
И МИНЕРАЛОВ

Ответственный редактор
д-р физ.-мат. наук *Н. Ф. Лосев*

2122



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск. 1977



Афонин В. П., Гуничева Т. Н. Рентгено-спектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск, «Наука». 1977. 260 с.

В монографии рассматриваются теоретические основы и практическое применение рентгеноспектрально-го флуоресцентного метода анализа химического состава вещества. Основное внимание уделено способам анализа горных пород и минералов на современной многоканальной аппаратуре с автоматической обработкой результатов измерений. Кратко излагаются характеристики современных автоматизированных рентгеновских аналитических комплексов.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников аналитических лабораторий, а также на специалистов, занимающихся рентгеноспектральным анализом в смежных областях: в черной, цветной металлургии, цементной, стекольной и других отраслях промышленности.

Табл. 29, илл. 66, библи. 262.

Валерий Петрович Афонин
Татьяна Николаевна Гуничева

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ
АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ**

Ответственный редактор *Николай Фомич Лосев*

Редакторы Л. И. Макарова, Л. В. Нонкина. Художественный редактор Т. Ф. Камнина. Художник Н. А. Пискун. Технический редактор Н. М. Бурагенко. Корректоры А. М. Картавин, Н. Г. Примогенова

Сдано в набор 22 июня 1976 г. Подписано к печати 25 апреля 1977 г. МН 02038. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 3. 8 печ. л. 13,4 усл. печ. л.+1 вкл. 14,2 уч.-изд. л. Тираж 1250 экз. Заказ № 179. Цена 1 р. 78 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

20805—793
А 055(02)—77 727—77

© Издательство «Наука», 1977.

ПРЕДИСЛОВИЕ

При определении элементарного состава минерального вещества все возрастающее значение приобретает рентгеноспектральный флуоресцентный метод. Его основные достоинства: производительность, экспрессность, широкий интервал определяемых элементов и концентраций, возможность количественного определения каждого элемента независимо от общего химического состава пробы; возможность проводить анализ без разрушения образца; сравнительно высокая точность определений (1—5 отн. %); кроме того, результаты измерений на рентгеновских спектрометрах получаются в форме, удобной для последующей их обработки на ЭЦВМ.

Современные многоканальные рентгеновские спектрометры (квантометры) позволяют одновременно определять до 24 элементов в диапазоне атомных номеров от 9 (F) до 92 (U). Разработка спектрометров на основе полупроводниковых детекторов обеспечивает беспрецедентную возможность автоматического определения до 80 элементов в течение 5—10 мин. Такие достоинства метода привлекают специалистов, работающих в области геологических и геохимических исследований, связанных с производством большого количества анализа на широкий круг элементов.

В настоящее время появилась принципиальная возможность выполнить силикатный анализ новым методом. Одновременное определение совокупности порообразующих элементов рентгеноспектральным методом — одна из самых сложных в методическом отношении задач. Влияние химического и минералогического состава на интенсивность линий вторичного спектра вынуждает изыскивать приемы для однозначной связи интенсивности ана-

литических линий с концентрацией анализируемого элемента. Для снижения погрешностей анализа в найденные экспериментально концентрации вводятся поправки на поглощение первичного и вторичного излучений, а также на дополнительное возбуждение излучением элементов пробы. В течение последних лет интенсивно развивается способ фундаментальных параметров, позволяющий найти достаточно универсальный подход к решению разнообразных аналитических задач. В различных вариантах этого способа содержание элементов определяется по измеренным интенсивностям с помощью системы уравнений, полученной на основе теории возбуждения спектров рентгеновской флуоресценции. Способ особенно перспективен при использовании автоматических многоканальных рентгеновских спектрометров в комплекте с ЭЦВМ.

В ранее опубликованных монографиях М. А. Блохина [18], Н. Ф. Лосева [62], Р. О. Мюллера [206], П. Е. Бертина [117], Р. Дженкинса и Ж. де Вриза [181], Л. В. Азарова [108] и других исследуются общие вопросы рентгеноспектрального анализа. Единственная монография И. Адлера [101], специально посвященная рентгеноспектральному анализу минерального вещества, малоизвестна широкому кругу читателей.

Авторы настоящей монографии ставили перед собой задачу систематизировать накопленный за последние десять лет материал по теории рентгеноспектрального флуоресцентного анализа и по его практическому применению в геологии и геохимии. При написании книги использованы работы советских и зарубежных специалистов, а также результаты исследований, выполненных сотрудниками лаборатории рентгеноспектрального анализа Института геохимии СО АН СССР. Некоторые материалы публикуются впервые.

В первой главе рассматриваются физические основы метода — теория возбуждения первичных и вторичных спектров, взаимодействие рентгеновского излучения и пучка электронов с веществом. Особое внимание уделено описанию новых данных по влиянию спектрального состава первичного излучения на интенсивность рентгеновской флуоресценции.

Во второй главе кратко излагаются принципы работы современных детекторов рентгеновского излучения, дан справочный материал по новым кристаллам-анализаторам

и приведены краткие характеристики серийной аппаратуры, выпускаемой в СССР и за рубежом.

Третья глава посвящена теоретическим и экспериментальным результатам по матричным эффектам: поглощению первичного и вторичного излучения; дополнительному возбуждению аналитической линии излучением элементов образца; влиянию гетерогенности излучателя и т. д. При оценке влияния фазового и гранулометрического состава порошковых образцов на интенсивность рентгеновской флуоресценции впервые использован метод Монте-Карло.

В четвертой главе описаны способы рентгеноспектрального определения элементов, использующиеся при анализе минерального вещества. Авторы попытались систематизировать многочисленные способы анализа, используя в качестве основы для классификации способ фундаментальных параметров.

При описании способов подготовки геологических проб к анализу основное внимание уделено наиболее универсальному и в то же время наиболее сложному способу подготовки проб путем сплавления с флюсом. В пятой главе впервые в монографической литературе по рентгеноспектральному анализу рассмотрены физико-химические процессы при изготовлении стекловидных излучателей.

В шестой, заключительной главе дана оценка основным метрологическим характеристикам рентгеноспектрального метода анализа: воспроизводимости, правильности, пределу обнаружения. Проблемы, связанные с оценкой предела обнаружения, излагаются подробно, так как имеющиеся по ним данные неполны и порой противоречивы.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность профессорам Н. Ф. Лосеву, Я. Д. Райхбауму, и доценту А. Н. Смагуновой за ценные замечания, сделанные ими при просмотре рукописи.

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные колебания, спектр которых лежит в диапазоне длин волн приблизительно от тысячи ангстрем до одной тысячной ангстрема.

Для анализа вещества используется в основном излучение в диапазоне длин волн от 0,1 до 10 Å. Возбуждают рентгеновские лучи бомбардировкой вещества пучком частиц высокой энергии — электронов, фотонов, протонов, α -частиц, тяжелых ионов и в последние годы мезонов. Основные способы возбуждения рентгеновских лучей — электронный и фотонный. Электронный способ применяется для рентгеноспектрального локального анализа. Для анализа валового состава вещества служит фотонный способ возбуждения. Пучок фотонов высокой энергии получают в специальных мощных рентгеновских трубках, снабженных тонкими окнами из бериллия. Спектр излучения рентгеновских трубок состоит из двух компонентов — характеристического и непрерывного, природа возникновения которых существенно различна.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТР

Согласно модели атома Бора, электроны в атоме располагаются на оболочках, составляющих определенные энергетические уровни. Энергия каждого из уровней в основном определяется суммой кинетической и потенциальной энергии электронов, находящихся на этом уровне

$$E = -2\pi^2 m e^4 F^2 / n^2 \hbar^2, \quad (1.1)$$

где F — эффективный заряд ядра; n — главное квантовое число. В соответствии со значениями главных квантовых чисел $n = 1, 2, 3, 4$, уровни будут называться K -, L -, M - и N -уровнями.

Электроны на каждом из уровней находятся в определенном состоянии. Тип состояния определяется значением азимутального квантового числа $l = 0, 1 - 5$. Для K -уровня возможно лишь одно состояние, характеризуемое значением $l = 0$, и расщепление этого уровня отсутствует; L -уровень расщепляется на три подуровня: L_I, L_{II} и L_{III} , а M -уровень расщепляется на пять подуровней.

При неупругом соударении частицы высокой энергии с атомом электрон с одной из внутренних оболочек может быть удален, и на определенном энергетическом уровне образуется вакансия. При заполнении вакансии переходом одного из электронов внешних оболочек испускается рентгеновский фотон с энергией, равной разности энергий уровней i и j , между которыми совершен переход

$$h\nu = \Delta E = E_i - E_j, \quad (1.2)$$

где ν — частота электромагнитных колебаний.

Подставляя в (1.2) выражение (1.1), получим

$$\Delta E = 2\pi^2 m e^4 F^2 \hbar^{-2} (1/n_j - 1/n_i). \quad (1.3)$$

Таким образом, учитывая, что $\lambda = hc/\nu$, длину волны линии рентгеновского спектра приближенно можно считать из выражения

$$\lambda = hc/\Delta E = k/F^2, \quad (1.4)$$

где

$$k = h^3 c / 2\pi^2 m e^4 (1/n_j - 1/n_i)^{-1}.$$

Подставляя $F \simeq (Z - \sigma)$, где σ — постоянная экранирования поля ядра, получим закон Мозли для линии рентгеновского спектра:

$$\lambda = k(Z - \sigma)^{-2}. \quad (1.5)$$

Например, для $\lambda_{K\alpha_1}$ -линии, возникающей при переходе $L_{III} \rightarrow K$, согласно закону Мозли можно записать

$$\lambda_{K\alpha_1} \simeq 0,121 \cdot 10^{-4} (Z - 1)^{-2}. \quad (1.6)$$

Закон Мозли лежит в основе качественного рентгено-спектрального анализа, так как позволяет установить од-

нозначную связь между измеренными длинами волн характеристического рентгеновского спектра и его атомным номером. Если энергия бомбардирующих частиц достигает энергии возбуждения q -уровня, то возникает сразу вся серия линий, связанных с переходом на возбужденный уровень. Относительная интенсивность в серии определяется вероятностью соответствующих переходов. Длины волн наиболее ярких диаграммных линий рентгеновского спектра, относительные интенсивности линий K -, L -серий и потенциалы возбуждения K -, L -уровней приведены в табл. I, II (см. приложение).

ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Как уже указывалось, избыток энергии, определяемой выражением (1.1), при заполнении вакансии переходом с менее связанной оболочки передается излучаемому рентгеновскому кванту. Такой тип перехода называется радиационным. Однако существует и другой механизм освобождения атома от избыточной энергии, полученной при ионизации, который заключается в том, что с одной из внешних оболочек испускается электрон (явление называется Оже-эффектом, а испускаемый при этом электрон — Оже-электроном). Заполнение вакансии с испусканием Оже-электрона представляет собой безрадиационный тип перехода. Испускание рентгеновского кванта и Оже-эффект — конкурирующие процессы. Вероятность каждого из них определяется соответствующими ширинами уровней. Естественная ширина q -уровня (не зависящая от температуры и плотности вещества) складывается из радиационной ширины Γ_{ω} и ширины Оже Γ_a , которые могут быть рассчитаны. Вероятность радиационного перехода численно характеризуется выходом флуоресценции ω_q .

Выход флуоресценции для K -уровня — это вероятность того, что вакансия на этом уровне будет заполнена переходом, сопровождающимся излучением рентгеновского кванта:

$$\omega_K = I_K/n_K, \quad (1.7)$$

где I_K — число ионизаций, сопровождающихся радиационным переходом; n_K — общее число ионизаций K -уровня. Соответственно вероятность безрадиационного пе-

перехода численно характеризуется величиной Оже-выхода a_K , причем

$$\omega_K + a_K = 1. \quad (1.8)$$

Однако определение выхода флуоресценции для L и других высших уровней затруднено перераспределением первоначального образовавшихся вакансий переходами между подуровнями. Такие переходы электронов с высших подуровней на низшие называются переходами Костера — Кронига. Если при переходах между уровнями вероятности радиационных и безрадиационных переходов сопоставимы, то при переходах между подуровнями вероятность радиационных переходов пренебрежимо мала.

Рассмотрим теперь проблемы, связанные с определением выхода флуоресценции для высших уровней. Очевидно, что в этом случае общий выход флуоресценции будет определяться составляющими выходов флуоресценции для подуровней. Выход флуоресценции i -подуровня q -уровня можно записать как

$$\omega_{iq} = I_{iq}/n_{iq}. \quad (1.9)$$

Тогда средний выход флуоресценции для q -уровня

$$\bar{\omega}_q = \sum_{i=1}^k N_{iq} \omega_{iq}. \quad (1.10)$$

Здесь N_{iq} — относительное число первичных вакансий на i -подуровне q -уровня:

$$N_{iq} = n_{iq} / \sum_{i=1}^k n_{iq}; \quad \sum_{i=1}^k N_{iq} = 1, \quad (1.11)$$

где суммирование производится по всем k -подуровням q -уровня.

Общее число вакансий на q -уровне

$$n_q = \sum_{i=1}^k n_{iq}. \quad (1.12)$$

Тогда средний выход флуоресценции

$$\bar{\omega}_q = I_q/n_q, \quad (1.13)$$

Эта система уравнений может быть решена для выходов флуоресценции ω_{iq} всех k -подуровней.

При вычислении среднего выхода флуоресценции с учетом переходов Костера — Кронига могут быть предложены два разных подхода [150, 112].

1. Средний выход флуоресценции $\bar{\omega}_q$ рассматривается как линейная комбинация выходов флуоресценции для подуровней ω_{iq} с распределением вакансий V_{iq} , которые уже изменены переходами Костера — Кронига.

2. Средний выход флуоресценции $\bar{\omega}_q$ рассматривается как линейная комбинация первичного распределения вакансий N_{iq} , еще не измененного переходами Костера — Кронига, и коэффициентов v_{iq} , которые учитывают влияние дальнейшего перераспределения вакансий переходами между подуровнями.

Оба эти подхода широко используются в современной литературе. Первый из них обладает тем преимуществом, что содержит величины выходов флуоресценции для подуровней и более точно отражает физическую суть явления. Второй метод более удобен при математических расчетах среднего выхода флуоресценции по экспериментальным данным. Рассмотрим более подробно оба определения $\bar{\omega}_q$ и связь между ними.

Если средний выход флуоресценции описывается с помощью измененного распределения вакансий, то справедливо соотношение

$$\bar{\omega}_q = \sum_{i=1}^k V_{iq} \omega_{iq}. \quad (1.15)$$

В отличие от коэффициентов N_{iq} в формуле (1.10), коэффициенты V_{iq} включают вакансии, перешедшие на высшие подуровни. Для коэффициентов V_{iq} справедливо неравенство

$$\sum_{i=1}^k V_{iq} > 1. \quad (1.16)$$

Сумма коэффициентов V_{iq} превышает единицу, поскольку при таком подходе вакансии, перешедшие на другие подуровни, считаются более одного раза. Вероятность перехода вакансии с подуровня q_i на высший подуровень q_j обозначается f_{ij}^q , тогда коэффициенты V_{iq} можно вы-

разить через первичное распределение вакансий:

$$\begin{aligned} V_{1q} &= N_{1q}; \\ V_{2q} &= N_{2q} + f_{12}^q N_{1q}; \\ V_{3q} &= N_{3q} + f_{23}^q N_{2q} + (f_{13}^q + f_{12}^q f_{23}^q) N_{1q}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Если средний выход флуоресценции выражать через распределение вакансий, то

$$\bar{\omega}_q = \sum_{i=1}^k N_{iq} v_{iq}. \quad (1.18)$$

Коэффициент v_{iq} , который выражает квантовый выход q -уровня, связан с первичными вакансиями на q_i -подуровне. Ясно, что коэффициент v_{iq} отличается от ω_{iq} . Произведения $V_{iq}\omega_{iq}$ и $N_{iq}v_{iq}$ также не равны. Величина $V_{iq}\omega_{iq}$ представляет собой число радиационных переходов с высших уровней на i -подуровень на одну вакансию в любом из подуровней q -уровня. Величина $N_{iq}v_{iq}$ представляет собой квантовый выход при переходе на все подуровни q -уровня в расчете на одну вакансию i -подуровня. Коэффициенты v_{iq} для L -уровня связаны с выходами флуоресценции для подуровней следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} v_1^L &= \omega_{1L} + f_{12}^L \omega_{2L} + (f_{13}^L + f_{12}^L f_{23}^L) \omega_{3L}; \\ v_2^L &= \omega_{2L} + f_{23}^L \omega_{3L}; \\ v_3^L &= \omega_{3L}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Последние данные по выходу флуоресценции для K -, L - и M -уровней приведены в табл. 1. Кроме них, для оценки величины выхода флуоресценции можно использовать следующую приближенную эмпирическую формулу [236, 26]:

$$\bar{\omega}_q = Z^4 / (a_q + Z^4), \quad (1.20)$$

где

$$a_K = 1,06 \cdot 10^6, \quad a_L = 1 \cdot 10^8, \quad a_M = 1,4 \cdot 10^9.$$

Значения выходов флуоресценции для K - и L -излучения

Элемент	ω_K	Элемент	ω_K	$\frac{\omega_K}{\omega_L}$	Элемент	ω_K	$\frac{\omega_K}{\omega_L}$	Элемент	ω_K	$\frac{\omega_K}{\omega_L}$	Элемент	ω_K	$\frac{\omega_K}{\omega_L}$
5 B	0,0008	21 Sc	0,190		37 Rb	0,669		53 I	0,882		70 Yb	0,950	
6 C	0,0024	22 Ti	0,219		38 Sr	0,691		54 Xe	0,889		71 Lu	0,952	0,29
7 N	0,0047	23 V	0,250	0,0024	39 Y	0,711	0,091	55 Cs	0,895	0,089	72 Hf	0,954	
8 O	0,0077	24 Cr	0,282		40 Zr	0,730	0,057	56 Ba	0,901	0,093	73 Ta	0,956	0,225
9 F	0,012	25 Mn	0,314	0,003	41 Nb	0,748		57 La	0,906	0,110	74 W	0,957	0,298
10 Ne	0,016	26 Fe	0,347		42 Mo	0,764	0,067	58 Ce	0,911	0,163	75 Re	0,959	
11 Na	0,022	27 Co	0,381		43 Tc	0,779		59 Pr	0,915	0,167	76 Os	0,961	0,348
12 Mg	0,030	28 Ni	0,414		44 Ru	0,793		60 Nd	0,920	0,170	77 Ir	0,962	
13 Al	0,036	29 Cu	0,445	0,006	45 Rh	0,807		62 Sm	0,928	0,188	78 Pt	0,963	0,32
14 Si	0,047	30 Zn	0,479		46 Pd	0,819		63 Eu	0,931	0,17	79 Au	0,964	0,43
15 P	0,060	31 Ga	0,510	0,0064	47 Ag	0,830	0,066	64 Gd	0,934	0,198	80 Hg	0,966	0,40
16 S	0,076	32 Ge	0,540		48 Cd	0,840		65 Tb	0,937	0,194	81 Tl	0,967	0,41
17 Cl	0,094	33 As	0,567		49 In	0,850		66 Dy	0,940	0,14	82 Pb	0,968	0,39
18 Ar	0,115	34 Se	0,596		50 Sn	0,859		67 Ho	0,943		83 Bi	0,976	0,48
19 K	0,138	35 Br	0,622		51 Sb	0,867	0,119	68 Er	0,945		90 Th		0,49
20 Ca	0,163	36 Kr	0,646		52 Te	0,875	0,122	69 Tu	0,948		91 U	0,976	0,57

ПРОХОЖДЕНИЕ ПУЧКА
РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
И ЭЛЕКТРОНОВ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

Поглощение рентгеновских лучей

Пучок рентгеновских лучей, проходя тонкий слой вещества dx , ослабляется на относительную величину dI/I , которая пропорциональна толщине этого слоя

$$dI/I = -\mu_l dx, \quad (1.21)$$

где μ_l — коэффициент пропорциональности, не зависящий от x .

Интегрируя (1.21) по всему пройденному пучком пути, получим известный закон ослабления рентгеновских лучей Бэра

$$I = I_0 \exp(-\mu_l x), \quad (1.22)$$

где I_0 — первоначальное число фотонов; I — число фотонов после прохождения слоя толщиной x . Из формулы (1.22) видно, что μ_l имеет размерность $[\mu_l] = \text{см}^{-1}$. Коэффициент μ_l называется линейным коэффициентом ослабления и характеризует ослабление пучка фотонов на единице длины пути. В расчетах удобнее пользоваться массовым коэффициентом поглощения μ , который характеризует уменьшение числа фотонов после прохождения единицы массы вещества. Массовый коэффициент ослабления связан с линейным следующим соотношением: $\mu = \mu_l/\rho$, т. е. $[\mu] = \text{см}^2\text{г}^{-1}$.

Пользуясь массовым коэффициентом ослабления, закон Бэра можно переписать в виде

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho x). \quad (1.23)$$

Ослабление пучка фотонов обусловлено двумя процессами: изменением направления движения фотонов при их столкновениях с атомами и истинным фотоэлектрическим поглощением, при котором налетающий фотон захватывается внутренней оболочкой атома и его энергия передается орбитальному электрону, покидающему атом. Таким образом, коэффициент ослабления состоит из двух компонентов

$$\mu = \tau + \sigma, \quad (1.24)$$

где σ — коэффициент рассеяния; τ — коэффициент поглощения, состоящий из суммы частных коэффициентов поглощения для каждого уровня

$$\tau = \tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots$$

Процессы, учитываемые коэффициентами τ и σ в формуле (1.24), статистически независимы.

Рис. 1 иллюстрирует зависимость коэффициента поглощения от длины волны излучения. На длинах волн, соответствующих энергии возбуждения K -, L_I -, L_{II} L_{III} -уровней атома Рб, имеются скачки поглощения, величина которых определяется соотношением

$$S_q = \sum_q^n \tau_q \left/ \sum_{q+1}^n \tau_q \right. \quad (1.25)$$

Относительная доля фотонов, поглощенных q -уровнем

$$r_q = (S_q - 1)/S_q \quad (1.26)$$

Величину r_q удобно рассчитывать с помощью следующей эмпирической формулы [236]:

$$r_q = b_q + c_q Z, \quad (1.27)$$

где $b_K = 0,924$, $c_K = 1,44 \cdot 10^{-3}$, $b_L = 0,548$, $c_L = 2,31 \cdot 10^3$.

Кроме линейного и массового коэффициентов поглощения, иногда употребляется атомный коэффициент поглощения, характеризующий ослабление пучка фотонов, обусловленное в среднем взаимодействием с одним атомом. Атомный коэффициент поглощения связан с массовым коэффициентом соотношением

$$\tau_a = \tau A/N, [\tau_a] = \text{см}^2, \quad (1.28)$$

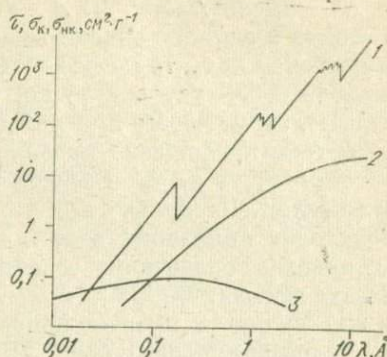


Рис. 1. Зависимость массового коэффициента поглощения и рассеяния для Рб от длины волны рентгеновского излучения.

1 — τ ; 2 — σ ; 3 — $\sigma_{нк}$.

где N — число Авогадро; A — атомный вес; A/N — число атомов в единице объема вещества. Что касается физического смысла τ_a , то можно видеть, что эта величина представляет собой такое сечение, которым должен был бы обладать атом, чтобы при каждом попадании в это сечение фотона поглощение происходило бы со 100%-ной вероятностью, т. е. τ_a — эффективное поперечное сечение поглощения. Поскольку при каждом поглощении фотона происходит ионизация атома, то τ_a численно равно эффективному поперечному сечению ионизации атома путем захвата фотона.

$\tau(\lambda)$ является кусочно-непрерывной функцией, имеющей разрывы первого рода. При практических расчетах ее аппроксимируют следующей зависимостью:

$$\tau(\lambda) = \text{const } Z^m \lambda^n, \quad (1.29)$$

где $m \approx 4$, $n \approx 3$.

К настоящему времени имеется достаточно много работ, содержащих сведения о массовых коэффициентах поглощения в области длин волн аналитических линий элементов от 5В до 92U. В 1962 г. Леру [191] опубликовал таблицы констант для расчета массовых коэффициентов поглощения, пользуясь интерполяционной формулой

$$\mu = C \lambda^n, \quad (1.30)$$

однако она ненадежна в области краев поглощения. Леру рассчитал C из имеющихся в то время экспериментальных данных по μ , полагая константу n одинаковой для всех элементов между подобными краями поглощения. Поэтому ожидать хорошего совпадения рассчитанных по этим таблицам μ с последними экспериментальными данными, особенно в области скачков поглощения, не приходится.

В 1966 г. Хайнрих [163] при составлении таблиц констант для расчета μ также использовал интерполяционную формулу (1.30), предварительно проанализировав имеющиеся экспериментальные данные на надежность и оценив их внутреннее соответствие. После отбора данных с помощью графика

$$\mu \lambda^{-n} = f(\lambda) \quad (1.31)$$

он, используя метод интерполяции, получил серию коэффициентов C и n для всех элементов и рассчитал таблицу

коэффициентов поглощения для длин волн K -, L - и M -серий. Соответствие между экспериментальными результатами и данными Хайнриха хорошее.

Тайзенем и др. (1967 г.) была выполнена интерполяция по формуле (1.29) [244, 245]. В сравнении с названными методами она распространялась одновременно на λ и Z . Вычисления выполнялись так, что функция

$$\sum_i (\ln \mu_{i_{\text{эксп}}} - \ln \mu_{i_{\text{инт}}})^2 = \sum_i (\ln \mu_{i_{\text{эксп}}} - \ln(\text{const}) - m \ln \lambda_i - n \ln Z_i)^2 = f[\ln(\text{const}, m, n)] \quad (1.32)$$

была минимальна. Суммирование производилось по всем проанализированным на соответствие экспериментальным величинам. Необходимые условия минимальности функции

$$\frac{\partial f}{\partial \ln(\text{const})} = 0; \quad \frac{\partial f}{\partial m} = 0; \quad \frac{\partial f}{\partial n} = 0 \quad (1.33)$$

дают систему трех линейных уравнений, которая решается относительно const , m и n . Как указывается в работе [245], точность интерполяции почти для всех областей λ и Z не хуже 0,03%.

Приведенные в работах [82, 97, 100, 124, 125, 133, 155, 165, 177, 195, 198, 199, 211, 212, 214, 223, 235, 251, 253, 257, 261] таблицы массовых коэффициентов поглощения носят частный характер. Сопоставление значений μ , взятых из разных литературных источников, показывает, что в ряде случаев они существенно отличаются друг от друга (табл. 2). Как и следовало ожидать, наибольшее рассеяние наблюдается для элементов с малыми атомными номерами и элементов, аналитические линии которых расположены в непосредственной близости от края поглощения K_{α} -линии, а именно, для самого Mg , Al и Si на Mg K_{α} -линии и Si и Al на $\text{Al}K_{\alpha}$ -линии. Для остальных элементов оно чаще не превышает 5%.

Выбирая рабочие таблицы, можно остановиться на таблицах Хайнриха и Тайзена, как на наиболее полных и точных. Максимальное расхождение между μ , рассчитанными по разным таблицам (рис. 2), наблюдается в области краев поглощения (величина скачка меняется от таблицы к таблице). С уменьшением λ и увеличением поглотителя расхождение уменьшается. Для Fe , например

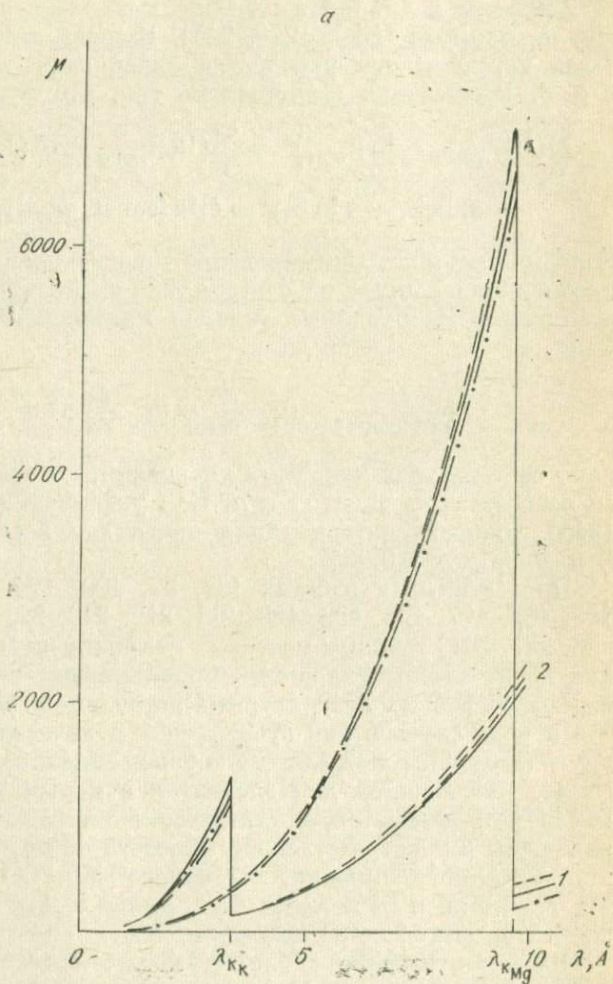


Рис. 2. Графики зависимости коэффициентов поглощения от длины волны для следующих линий:

- 1 — MgK_{α} ; 2 — KK_{α} ; 3 — AlK_{α} ; 4 — CaK_{α} ; 5 — SiK_{α} ; 6 — FeK_{α} .

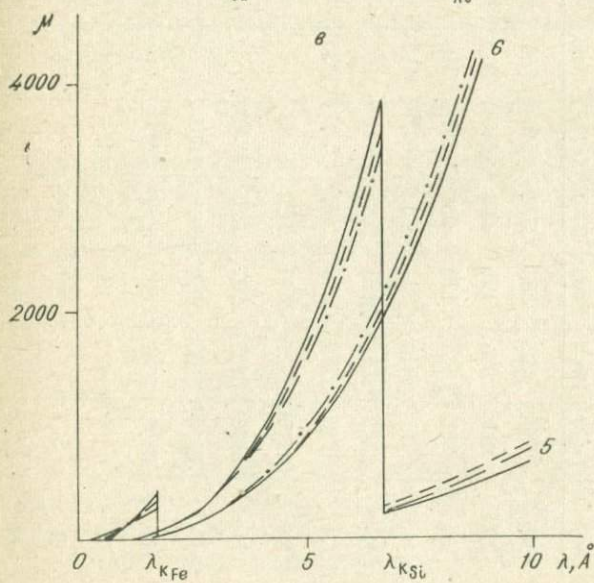
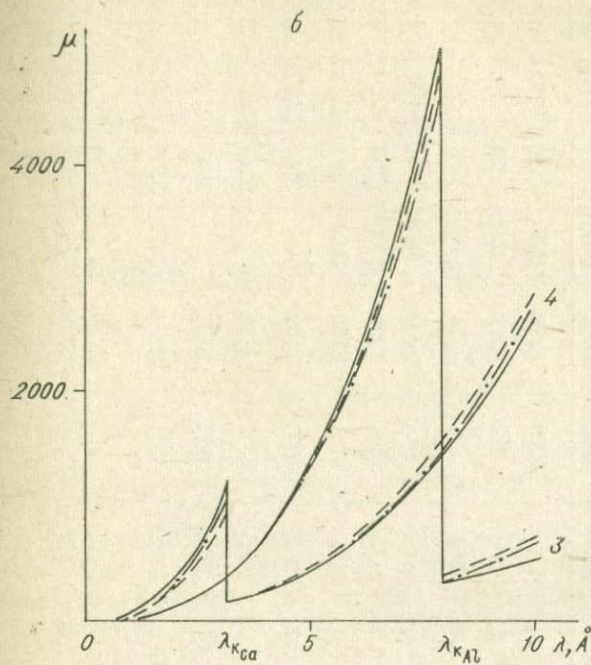


Таблица 2

Значения массовых коэффициентов поглощения для MgK_{α} и AlK_{α} -линий

Поглотитель	MgK_{α}						Рассеяние, %	AlK_{α}						Рассеяние, %
	[163]	[244]	[191]	[125]	[100]	[181]		[163]	[244]	[191]	[181]	[125]	[100]	
Mg	464	529	353	533	546	350	19,6	4365	4529	4610	4050	4211	4300	4,7
Al	615	674	491	679	655	500	14,2	386	422	312	330	426	442	14,0
Si	802	844	670	851	857	740	9,4	504	529	425	480	532	547	8,9
P	1021	1040	893	1052	1092	1015	6,6	641	652	567	650	654	680	6,0
K	2245	2371	2188	2202	2182	2120	3,8	1410	1504	1390	1300	1353	1360	5,0
Ca	2656	2751	2612	2591	2520	2380	4,9	1668	1745	1659	1500	1588	1598	5,2
Ti	3646	3627	3447	3509	3360		3,2	2289	2300	2189		2143	2142	3,5
Mn	5443	5255	4997	5287	4956		4,0	3418	3333	3174		3216	3128	3,7
Fe	6120	5888	5600	5999	5502		4,5	3843	3735	3557		3645	3502	3,7
Na	5409	5747	5830	5300	5800		4,4	3362	3571	3599	3395	3314	3440	3,3
Li	99	126	193	149		140	24,4	61	77	119	84	93		24,7
B	507	608	609	606		545	8,1	312	370	376	330	379		8,6
O	2433	2575	2306	2208		2440	5,9	1504	1565	1423	1520	1381		5,1

(см. рис. 2, в), в рассматриваемой области длин волн соответствие между таблицами лежит в пределах ошибки экспериментального определения μ . Сравнение зависимостей $\mu = \mu(\lambda)$ показывает, что таблицы [163] и [244] сопоставимы. Поэтому вывод, каким таблицам отдать предпочтение, можно сделать только на основании экспериментальной проверки способа анализа.

Рассеяние рентгеновских лучей

Второй член формулы (1.24), в свою очередь, представляет собой сумму двух компонентов

$$\sigma = \sigma_K + \sigma_{\text{НК}}, \quad (1.34)$$

где σ_K — коэффициент когерентного (рэлеевского) рассеяния; $\sigma_{\text{НК}}$ — коэффициент некогерентного (комптоновского) рассеяния.

Когерентное рассеяние обусловлено упругим соударением фотона с атомом, некогерентное — неупругим соударением с атомом, при котором часть энергии передается одному из орбитальных электронов — электрону отдачи. Уменьшение энергии фотона при неупругом соударении приводит к увеличению длины волны рассеянного излучения на величину

$$\Delta\lambda = 0,024(1 - \cos \Theta)\text{Å}. \quad (1.35)$$

Для расчетов интенсивности рассеяния под определенным углом необходимо использовать дифференциальные коэффициенты рассеяния, которые, согласно квантовой механической теории, имеют вид:

$$\frac{d\sigma_a^K}{d\Omega} = \frac{d\sigma_e^T}{d\Omega} F^2, \quad (1.36)$$

$$\frac{d\sigma_a^{\text{НК}}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_e^{K-N}}{d\Omega} ZS, \quad (1.37)$$

где Ω — телесный угол; F — атомный формфактор; S — функция некогерентного рассеяния; $d\sigma_e^T/d\Omega$ — дифференциальный коэффициент рассеяния на свободном электро-не, который можно рассчитывать по известной формуле

Томсона; а величина $d\sigma_a^{K-N}/d\Omega$ вычисляется по формуле Клейна — Нишины. Величины F и S вводятся для учета индивидуального строения многоэлектронных атомов и рассчитываются отдельно для каждого элемента в зависимости от аргумента $\lambda^{-1}\sin \Theta/2$. Подробные таблицы величин $d\sigma_a^K/d\Omega$ и $d\sigma_a^{HK}/d\Omega$ имеются в работе [16]. Кроме того, можно использовать приближенные формулы [17]:

$$d\sigma_a^K/d\Omega = (d\Omega_e^T/d\Omega) [Z(e^{-g} + 0,12)]^2; \quad (1.38)$$

$$d\sigma_a^{HK}/d\Omega = (d\sigma_e^{K-N}/d\Omega) Z(1 - e^{-5v}), \quad (1.39)$$

где

$$g = 5,91Z^{-1/3}\lambda^{-1}\sin \Theta/2, \quad v = 2,21Z^{-2/3}\lambda^{-1}\sin \Theta/2.$$

Эти формулы с погрешностью не более 10—20% описывают общие закономерности очень сложных зависимостей $d\sigma/d\Omega = f(\Theta, \lambda, Z)$. Для грубой оценки величины σ_a можно использовать модель, полагающую орбитальные электроны атома свободными электронами. Тогда

$$\sigma_a \approx Z\sigma_e. \quad (1.40)$$

Подставляя $\sigma_e = 8\pi e^4/3m^2c^4$ и переходя к массовому коэффициенту рассеяния, имеем

$$\sigma \approx (8\pi e^4/3m^2c^4)NZ/A. \quad (1.41)$$

Полагая $Z/A \approx 0,5$, получим

$$\sigma \approx 0,2\text{см}^2\text{г}^{-1}. \quad (1.42)$$

Сопоставляя значение σ со значениями τ , можно видеть (см. рис. 1), что практически во всем рабочем диапазоне длин волн $\tau \gg \sigma$ и поэтому, не внося заметных погрешностей, можно полагать $\mu \simeq \tau$.

В приложении III приведена таблица значений коэффициентов C и n для расчета μ по эмпирической формуле (1.30). Для сложных веществ коэффициенты ослабления определяют по закону аддитивности

$$\mu_i = \sum_j C_j \mu_{ij},$$

где μ_{ij} — коэффициент поглощения для излучения i -того элемента в j -элементе.

Торможение электронов

Описание закономерностей прохождения пучка электронов через вещество значительно сложнее рассмотренного закона ослабления пучка рентгеновских фотонов. Большое сечение упругого и неупругого взаимодействия электрона с атомами вещества приводит к большим энергетическим потерям и сильному рассеянию пучка электронов. Возникает сложное энергетическое и пространственное распределение первоначально моноэнергетического параллельного пучка электронов. Описание этих распределений в достаточно простом и удобном аналитическом виде возможно лишь путем введения существенных упрощений.

Способность вещества замедлять падающие на него электроны обычно характеризуется удельной тормозной способностью S :

$$S = -\rho^{-1}dE/ds, \quad (1.43)$$

где dE — средняя потеря энергии электрона при прохождении им участка пути ds ; ρ — плотность вещества.

Потеря энергии электронами с энергиями $1 \div 100$ кэВ обусловлена в основном ионизационными потерями, при которых энергия электрона расходуется преимущественно на возбуждение электронов внешних оболочек атомов. Радиационные потери на тормозное излучение в этом диапазоне энергий пренебрежимо малы.

Для расчетов потери энергии электронами широко используется формула Бете [118]. В нерелятивистском приближении она имеет вид [134]:

$$-dE/d(\rho x) = (4\pi e^4 NZ/EA) \ln(1,166E/J). \quad (1.44)$$

В применении к электронам значение постоянной 1,166 в логарифмическом члене формулы (1.44) более правильно значения 2,0, часто встречающегося в литературе и применяемого для протонов и других положительных ионов.

Формула Бете была первоначально выведена для атомов водорода, и для ее распространения на более сложные атомы потребовалось введение среднего потенциала ионизации J , который характеризует потерю энергии, приходящуюся в среднем на одно столкновение электрона с данным

Таблица 3

Эмпирически определенные значения среднего потенциала ионизации J (эВ) для разных атомных номеров Z [38]

Z	J	Z	J	Z	J	Z	J	Z	J
6	146	25	316	44	595	63	856	82	1111
7	135	26	332	45	609	64	870	83	1124
8	127	27	347	46	623	65	883	84	1137
9	123	28	362	47	637	66	897	85	1151
10	123	29	377	48	651	67	910	86	1164
11	126	30	392	49	665	68	923	87	1177
12	133	31	407	50	679	69	937	88	1191
13	142	32	422	51	692	70	950	89	1204
14	154	33	437	52	706	71	964	90	1217
15	166	34	451	53	720	72	977	91	1231
16	180	35	466	54	734	73	991	92	1244
17	194	36	481	55	747	74	1004	93	1257
18	209	37	495	56	761	75	1017	94	1270
19	224	38	510	57	775	76	1031		
20	239	39	524	58	788	77	1044		
21	255	40	538	59	802	78	1057		
22	270	41	553	60	815	79	1071		
23	286	42	576	61	829	80	1084		
24	301	43	581	62	843	81	1097		

видом атома. Средний потенциал ионизации в формуле (1.44) должен быть выражен в тех же единицах, что и энергия электронов. Блох [121], исходя из статистической модели атома Томаса — Ферми, рассчитал, что $J=13,5$ эВ. Значение $J=11,5$ эВ, найденное позднее Уилсоном [258], широко используется в расчетах по формуле Бете. В табл. 3 приведены значения J , полученные Данкамбом и Ридом [38] эмпирически по данным рентгеноспектрального электроннозондового анализа образцов известного состава.

Кроме закона торможения электронов Бете, для расчетов употребляется закон Томсона — Уиддингтона — Бора, который привлекает своей простотой:

$$-dE/d(\rho x) = b/2E, \quad (1.45)$$

где $b = 4\pi e^4 l Z \rho N / A$; $l = 5,5 \div 7,3 \approx 6$; x — длина пути в направлении движения пучка электронов, падающих на поверхность образца, или «поперечный пробег».

Сопоставление формул (1.44) и (1.45) показывает, что закон Томсона — Уиддингтона — Бора не учитывает изменения логарифмического члена с энергией. Причем важно, что закон Бете справедлив для траекторного пробега электронов ρs , а выражение (1.45) — для «поперечного» пробега ρx . Траекторный пробег ρs вследствие рассеяния пучка электронов всегда больше пробега ρx .

Расчет по формуле (1.45) хорошо совпадает с опытными данными, полученными из экспериментов по прохождению электронов через тонкие металлические пленки [246, 182, 202, 189]. Корректная экспериментальная проверка формулы Бете, связывающей траекторный пробег электронов с потерей энергии, из-за технических трудностей не выполнена до сих пор.

Из формулы (1.45) следует, что поперечный пробег электронов

$$\rho x = (E_0^2 - E_{\rho x}^2) / b, \quad (1.46)$$

где $b \approx 10^6 Z/A$; $E_{\rho x}$ — энергия (в кэВ) электронов после прохождения слоя вещества толщиной ρx ;

$$A \simeq 1,55 \cdot Z^{1,11}. \quad (1.47)$$

Траекторный пробег может быть найден интегрированием (1.44)

$$\rho s = (A/2\pi e^4 Z^2) \int_{E_{\rho s}}^{E_0} E dE / \ln(1,166E/J). \quad (1.48)$$

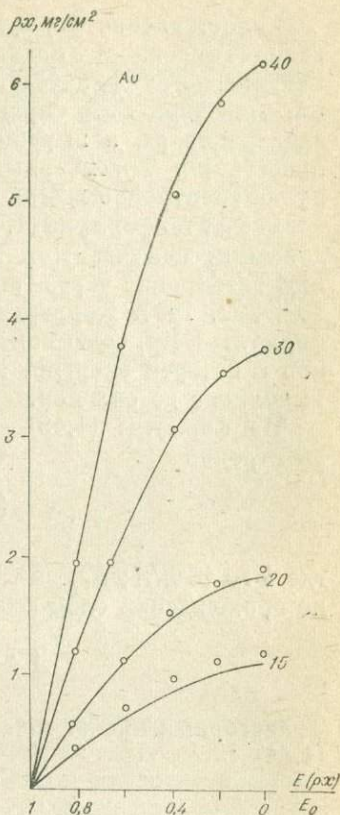
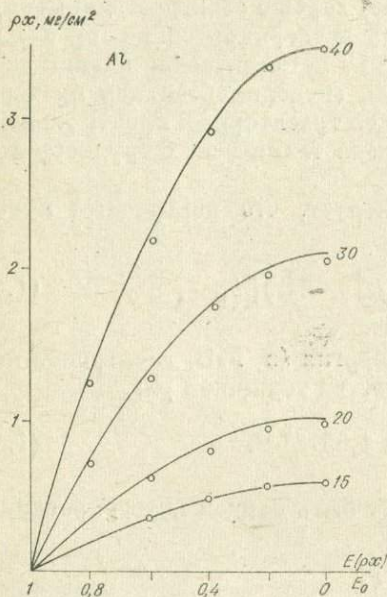
Формула (1.48) неудобна в практических расчетах, так как интеграл не выражается в элементарных функциях. Простое аналитическое выражение для расчета траекторного пробега электронов предложено Егоровым и Афониним [42]:

$$\rho s = R\rho x + (R - 1) [\exp(-k\rho x) - 1] / k, \quad (1.49)$$

где $R = 1,28 k_1 - 0,27$; $k = 4,6 \cdot 10^6 Z/A E_0^2$; величина ρx рассчитывается по формуле (1.46); коэффициент k_1 равен эмпирически найденному соотношению между максимальным траекторным и максимальным поперечным пробегами

Рис. 3. Зависимости траекторного пробега от энергии электронов для алюминия и золота при $V_0 = 15, 20, 30$ кВ.

Кривые рассчитаны по формуле (1.49); кружками показаны результаты расчетов по формуле Бете.



электронов, проходимыми до их полной остановки:

$$k_1 = \rho s_m / \rho x_m, \quad (1.50)$$

где $\rho x_m = E_0^2 / b$.

Авторами [42] было показано, что максимальный траекторный пробег может быть связан с максимальным поперечным пробегом соотношением

$$\rho s_m = \rho x_m (1 + 0,13\sqrt{Z}) / (1 + 10^{-2} E_0 (\text{кэВ})). \quad (1.51)$$

Расчет траекторного пробега по формуле (1.49) хорошо согласуется с расчетом по формуле Бете в широком диапазоне энергий электронов и атомных номеров элементов мишени (рис. 3).

Рассеяние электронов

Изменение направления движения электронов происходит в результате взаимодействия с полем ядра и электронными оболочками атома. Рассеяние может быть однократным (на большие углы — Резерфордовское рассеяние) и многократным, обусловленным небольшими отклонениями при каждом упругом и неупругом соударении.

Дифференциальное сечение $d\sigma_y$ рассеяния электронов в телесном угле $d\Omega = 2\pi \sin \Theta d\Theta$ в поле ядра с кулоновским потенциалом было впервые установлено Резерфордом:

$$d\sigma_y/d\Omega = Z^2 e^4 / 4E^2 (1 - \cos \Theta)^2. \quad (1.52)$$

Формула Резерфорда справедлива при достаточно высоких энергиях и в ней не учитываются эффекты, обусловленные спином электрона и экранированием поля ядра. Поэтому в расчетах используют уточненное сечение Резерфорда:

$$d\sigma_y/d\Omega = 4m_0^2 Z^2 e^4 a_0^4 / \hbar^4 (8m_0 E \hbar^{-2} a_0^2 \sin^2 \Theta / 2 + 1)^2, \quad (1.53)$$

где m_0 — масса покоя электрона; a_0 — радиус первой боровской орбиты.

Формула (1.53) была получена в предположении, что потенциальная энергия как функция расстояния от ядра атома может быть описана выражением:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp(-r/a), \quad (1.54)$$

где r — расстояние от центра ядра.

Такое описание поля ядра устраняет расхожимсть формулы Резерфорда при $\Theta \rightarrow 0$. Эффективный радиус атома « a » введен на основе статистической модели Томаса — Ферми.

Обратное рассеяние электронов

В результате рассеяния часть электронов отклоняется от первоначального направления на углы, большие 90° , и выходит обратно через поверхность образца. Это явление

ние носит название обратного рассеяния и численно характеризуется коэффициентом обратного рассеяния η . Коэффициент обратного рассеяния определяется отношением числа всех обратно рассеянных электронов к числу электронов, падающих на поверхность мишени. Поскольку обратно рассеянные электроны имеют пространственное и энергетическое распределение, то η — интегральная величина.

Простейшая теория обратного рассеяния была предложена Эверхартом [148], где рассматривается только обратное рассеяние на большие углы, описываемое формулой (1.52), а потери энергии вычисляются по формуле (1.44). Подставляя (1.44) в (1.52) и полагая, что все электроны, не отклоненные на угол, больший 90° , не отклоняются вообще, Эверхарт получил

$$\eta = (0,5^\circ + c - 1)/(c + 1), \quad (1.55)$$

где

$$c = Z/16 \ln(2E/J).$$

Арчард [106, 126] при расчете η предложил модель,

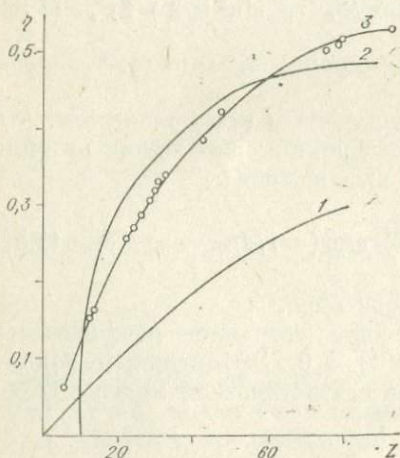


Рис. 4. Зависимость коэффициента обратного рассеяния электронов от атомного номера элемента мишени.

1 — расчет по формуле (1.55); 2 — расчет по формуле (1.56); 3 — экспериментальные данные для энергии электронов 30 кэВ [119].

объединяющую в себе однократное и многократное рассеяние, предположив, что пучок электронов движется по прямой до некоторой глубины x_{dif} , а затем диффундирует изотропно во всех направлениях. Поскольку $\cos\Theta = x_{dif}/(x_m - x_{dif})$, Арчард, вычислив x_{dif} и x_m , получил

$$\eta = (7Z - 80)/(14Z - 80). \quad (1.56)$$

Результаты расчета η по формулам (1.55), и экспериментальные данные Бишона [119] представлены на рис. 4.

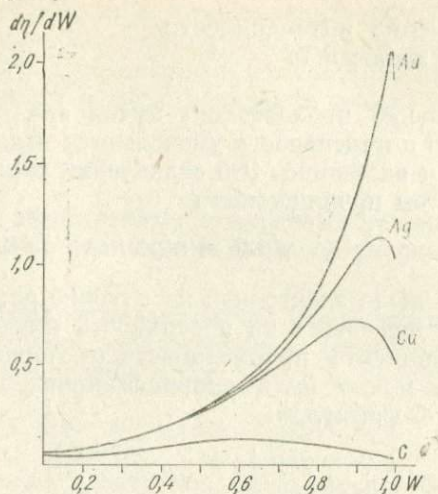


Рис. 5. Энергетическое распределение обратно рассеянных электронов [119] для $E_0 = 30$ кэВ и угла рассеяния 135° .

Исследованию энергетического распределения обратно рассеянных электронов посвящено сравнительно небольшое количество работ [119, 185, 186, 138, 142]. На рис. 5 приведены результаты экспериментальных исследований Бишопа [119] для электронов с начальной энергией 30 кэВ, падающих на поверхность мишени по нормали. Приближенное выражение для распределения числа обратно рассеянных электронов по энергии $d\eta/dW$ предложено Дюпуи [142]:

$$d\eta/dW = (g/2)^p P/r W^{1/r-1} (1 - W^{1/r})^{p-1} \exp \times \\ \times \{-[g(1 - W^{1/r})]^p\}, \quad (1.57)$$

где

$$W = E/E_0; \quad g = 1 - 0,34Z^{0,4}; \quad r = 2,72Z^{-0,4}; \\ p = 3,8\sqrt{Z/A}/\lg Z.$$

Среднюю энергию обратно рассеянных электронов можно оценить с помощью выражения [43]

$$\bar{E} = 0,25Z^{1/4}E_0(\text{кэВ}). \quad (1.58)$$

Ослабление интенсивности пучка электронов

В процессе прохождения пучка электронов через вещество его интенсивность уменьшается вследствие потери энергии и рассеяния. Это ослабление характеризуется коэффициентом проицаемости

$$\gamma(\rho x) = n(\rho x)/n_0, \quad (1.59)$$

где $n(\rho x)$ — число электронов на глубине ρx ; n_0 — число электронов, падающих на поверхность мишени. Зависимость коэффициента проицаемости от толщины свободной пленки может быть аппроксимирована следующей эмпирической формулой:

$$\gamma = \exp [-k(E_0, Z)Z^p(Z)], \quad (1.60)$$

где вид функций $k(E_0, Z)$ и $p(Z)$ устанавливается из экспериментальных данных [30].

Сравнительно простая эмпирическая формула для вычисления коэффициента проицаемости была предложена Дюпуи [142]:

$$\gamma(\rho x) = \exp [-(\rho x/\alpha E_0^n)^P], \quad (1.61)$$

где

$$\alpha = 3,33 \cdot 10^{-2}; n = 2,44\sqrt{Z/A}; P = 3,7\sqrt{Z/A}/\lg Z,$$

если E_0 выражено в кэВ, а ρx — мкг/см².

Частный случай формулы (1.61) — известный закон ослабления электронных пучков Ленарда:

$$\gamma(\rho x) = \exp (-\sigma_0 \rho x). \quad (1.62)$$

Коэффициент ослабления электронного пучка может быть аппроксимирован соотношением [247]

$$\sigma_0 = 3,6 \cdot 10^6 (Z/A)/V^2(\text{кВ}). \quad (1.63)$$

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПЕРВИЧНОГО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО СПЕКТРА

Расчет интенсивности первичного характеристического спектра представляет собой трудную задачу, поскольку необходимо учитывать одновременно влияние несколь-

ких факторов: рассеяния и торможения пучка электронов, поглощения излучения на пути выхода из анода. Кроме того, возникает необходимость в точном расчете эффективного поперечного сечения ионизации атомов электронным ударом.

Расчет эффективных поперечных сечений ионизации атомов электронным ударом

Из формул, основанных на классической механике, наиболее широко распространена формула Росселэнда [226] для сечения ионизации:

$$Q_q = \pi e^4 n_q^3 (E - E_q) / (E^2 \cdot E_q), \quad (1.64)$$

где n_q^3 — число электронов на q -уровне. Эта формула получена в предположении, что налетающая частица полностью отдает свою энергию неподвижному орбитальному электрону.

Из формул, основанных на квантовой механике, распространена формула для сечения ионизации Бете [118]:

$$Q_q = (2\pi e^4 b_q / EE_q) \ln(4E/B). \quad (1.65)$$

Постоянные b_q и B подбирались эмпирически многими авторами. Значение $B=4E_q$, предложенное Уортингтоном и Томлиным [262], сейчас является общепринятым. Для величины b_q часто используются экспериментальные данные Хинка [171, 172]: $b_k = 0,35 \times 2,26$; $b_L = 0,25$.

В последние годы большое внимание уделяется подбору эмпирических формул, удобных для практических расчетов. Парадиной и Афониным [74] предложена сравнительно простая эмпирическая формула для сечения ионизации K -уровня:

$$Q_K(Z, U) = F(Z) [(U - 1)/(U^2 + bU)]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.66)$$

где

$$\begin{aligned} F(Z) &= kZ^{-4,5}(1 - k_1 Z^2)^{-4,5}; \quad k = \\ &= 1,4 \cdot 10^{-17} (0,2Z + 8,6) \text{ см}^2; \quad k_1 = 3,5 \cdot 10^{-5}; \\ b &= 0,15Z + 2,5; \quad U = E/E_K; \quad E_K = \\ &= 1,263 \cdot 10^{-2} (Z - 2)^2 \text{ кэВ.} \end{aligned}$$

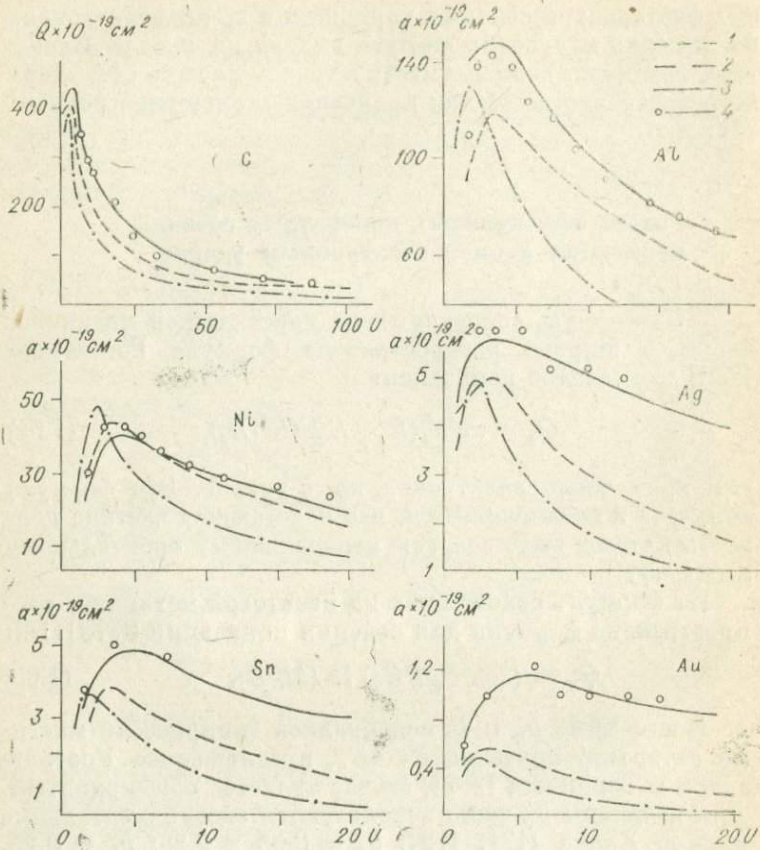


Рис. 6. Зависимость поперечного сечения ионизации К-уровня углерода [169], алюминия [170], никеля [218], серебра [221, 132, 256], олова [221] и золота [221, 204] от энергии налетающих электронов.

1 — расчет по формуле Бете; 2 — по формуле Россел'нда; 3 — по формуле (1.66); 4 — экспериментальные данные.

Максимальное сечение ионизации достигается при ускоряющем потенциале $E \approx 4E_q$. Сопоставление вычисленных по формуле (1.66) значений сечений К-ионизации с экспериментальными данными [169, 170, 218, 221, 132, 256, 204] показано на рис. 6.

Для элементов с атомными номерами от 13(Al) до 79(Au) при энергиях до $20 E_q$, а для углерода при энергиях до $100 E_q$ расчет по формуле (1.66) согласуется с экспериментом с точностью не хуже $\pm 7\%$.

Расчет интенсивности первичного характеристического спектра в приближенном аналитическом виде

Электрон, проходя путь ds в веществе, ионизирует объем, равный Qds . Поскольку число атомов в единице объема равно $\rho N/A$, то общее число ионизаций при прохождении пути ds будет

$$dn_q = \frac{N}{A} Q_q \rho ds. \quad (1.67)$$

Тогда полное число q -ионизаций, произведенных электроном на пути его движения в веществе, найдется интегрированием в пределах от 0 до s_q :

$$n_q = \int_0^{s_q} \frac{dn_q}{ds} ds = \frac{N}{A} \int_0^{s_q} Q_q \rho ds, \quad (1.68)$$

где s_q — длина пути, в конце которого энергия электрона равна энергии возбуждения q -уровня E_q .

Перейдем к переменной интегрирования по энергии

$$n_q = \int_{E_0}^{E_q} Q_q(E) \frac{ds}{dE} dE. \quad (1.69)$$

Полагая приближенно $ds \approx dx$ и подставляя $Q_q(E)$ по (1.65), а dE/dx по (1.45), получим следующее число q -ионизаций:

$$n_q = \frac{k}{Z} \int_1^{U_0} \ln U dU, \quad (1.70)$$

где

$$U = E/E_q; \quad U_0 = E_0/E_q.$$

Вследствие обратного рассеяния электронов часть из них покинет мишень, не полностью затратив энергию на

ионизации. Эту потерю числа ионизации учтем, умножив выражение (1.70) на фактор обратного рассеяния R . Интегрируя выражение (1.70) и умножая его на выход флуоресценции, найдем число квантов, возбужденных в мишене в среднем одним электроном:

$$I_q = \frac{k\omega_q}{Z} R [U_0 \ln U_0 - (U_0 - 1)] \quad (1.71)$$

или приближенно [156]

$$I_q = \frac{k\omega_q}{Z} R (U_0 - 1)^{1,67}, \quad (1.72)$$

где $k = 3,8 \cdot 10^{-2}$ для K -серии, $k = 1,1 \cdot 10^{-1}$ для L -серии. Фактор обратного рассеяния определяется выражением Вебстера [255]:

$$R = 1 - \left(\int_{\bar{W}_q}^1 d\eta/dW \int_{E_q}^{E_0} Q_q/S dEdW \right) / \left(\int_{E_q}^{E_0} Q_q/S dE \right). \quad (1.73)$$

Здесь $d\eta/dW$ определяется выражением (1.57). Интеграл в формуле Вебстера в элементарных функциях не выражается, и расчет выполняется на ЭВМ численным методом. Для приближенных расчетов можно полагать $R = 1 - \eta$. Тогда используя формулу (1.56) Арчарда, найдем

$$R = 1 - (7Z - 80)/(14Z - 80). \quad (1.74)$$

Более точное выражение для R в аналитическом виде можно получить следующим образом. Положим приближенно

$$\frac{\int_{\bar{W}_q}^1 d\eta/dW \int_{E_q}^{E_0} \frac{Q_q}{S} dEdW}{\int_{E_q}^{E_0} \frac{Q_q}{S} dE} \approx \frac{\eta(W) (\bar{U} - 1)^{1,67}}{(U - 1)^{1,67}}, \quad (1.75)$$

где $\bar{U} = U\bar{W}$, \bar{W} — средняя энергия обратно рассеянных электронов, которую можно вычислить из соотношения

$$\bar{W} = \left(\int_{\bar{W}}^1 \frac{d\eta}{dW} W dW \right) / \left(\int_{\bar{W}}^1 \frac{d\eta}{dW} dW \right). \quad (1.76)$$

Тогда

$$R = 1 - \eta(W)(\bar{U} - 1)^{1,67}/(U - 1)^{1,67}. \quad (1.77)$$

Зависимость для η и \bar{W} можно представить в виде [90]

$$\eta(W) = aZ - bZW, \quad (1.78)$$

$$\bar{W} = c + dZW, \quad (1.79)$$

где $a = 0,08$; $b = 0,58 \cdot 10^{-2}$; $c = 0,79$; $d = 0,5 \cdot 10^{-3}$.

Формула (1.72) позволяет оценить число квантов, возбужденных электронным ударом в мишени. Число квантов, возбужденных за счет фотоэлектрического поглощения квантов непрерывного спектра в рабочем диапазоне атомных номеров и ускоряющих потенциалов обычно не превосходит 5—10% от общего числа возбужденных квантов [3]. Число квантов, вышедших под определенным углом отбора из мишени, можно рассчитать, учитывая их поглощение материалом мишени. Хорошо согласующееся с экспериментом в широком диапазоне напряжений выражение для расчета интенсивности первичного характеристического излучения, вышедшего из анода рентгеновской трубки, было получено в работе [4]. Однако расчет по этому выражению требует применения ЭВМ. Удобный способ введения поправки на поглощение был найден Кастеном [131], который предложил искать поправку в виде

$$f(\chi) = \frac{I'_q}{I_q} = \frac{\int_0^{\infty} \varphi(\rho x) \exp(-\chi \rho x) d(\rho x)}{\int_0^{\infty} \varphi(\rho x) d(\rho x)}, \quad (1.80)$$

где $\varphi(\rho x)$ — функция распределения плотности излучения по глубине мишени; $\psi = \mu/\sin \psi$. В числителе выражения (1.80) стоит число квантов, вышедших из мишени под углом ψ , в знаменателе — число квантов, возбужденных в мишени. Из определения следует, что $f(\chi) < 1$.

Филибер [215], пренебрегая изменением Q_q с глубиной мишени и используя следующее приближенное выражение для $\varphi(\rho x)$:

$$\varphi(\rho x) = 4(N/A)Q_q \{ \exp(-\sigma_0 \rho x) - 0,75 \exp[-(\sigma_0 + k)\rho x] \}, \quad (1.81)$$

где $k = 0,58 \cdot 10^{-6} Z^2/(AV^2)$; σ_0 — коэффициент погло-

нения электронов Ленарда, получил простую формулу для вычисления поправки на поглощение

$$f(\chi) = (1 + h) / [(1 + \chi/\sigma_a)(1 + h(1 + \chi/\sigma_a))], \quad (1.82)$$

где $h = 1,2 A/Z^2$. Формула Филибера нашла в последние годы широкое распространение. При расчетах $f(\chi)$ обычно используют модифицированный коэффициент Ленарда:

$$\sigma_a = \text{const} / (E_0^n - E_q^n), \quad (1.83)$$

где, по данным Хайнриха [164], $\text{const} = 4,5 \cdot 10^5$; $n = 1,65$.

Таким образом, для l -линии излучения вышедшего под углом ψ , имеем

$$I_l = k \omega_q p_l Z^{-1} R (U - 1)^{1,67} f(\chi), \quad (1.84)$$

где p_l — отношение интенсивности l -линии к интенсивности всех линий q -серии.

Положение максимума интенсивности зависит от потенциала ионизации q -уровня и атомного номера возбуждаемого элемента. Расчет ускоряющего напряжения V_{max} , обеспечивающего максимум интенсивности характеристического излучения, может быть выполнен по эмпирической формуле Хайна [162]:

$$V_{\text{max}} = 86 Z^{-1/2} V_q. \quad (1.85)$$

Расчет интенсивности первичного характеристического спектра методом Монте-Карло

При точном расчете поправки на поглощение возникает трудность, обусловленная тем, что в показателе экспоненты формулы (1.80) фигурирует глубина образования рентгеновского фотона и, следовательно, необходимо знать связь между глубиной образования фотона rx и траекторным пробегом электрона rs . Эта зависимость не может быть однозначной, так как взаимодействие налетающих электронов с атомами мишени представляет сложный стохастический процесс. Электрон может испытать упругое рассеяние на ядре, испустить квант тормозного излучения, потерять часть энергии ΔE вследствие неупругого взаимодействия с атомной оболочкой. Все эти

процессы взаимосвязаны, вклад каждого из них зависит от нескольких факторов, главными из которых служат энергия электронов и атомный номер мишени.

Метод Монте-Карло впервые был успешно использован Грином [157] для решения задачи возбуждения рентгеновского спектра пучком электронов в массивном твердом теле. Дальнейшее развитие этот метод получил в работах [120, 220, 208, 207, 233, 229]. В настоящее время выделилось два различных способа моделирования на ЭВМ процесса возбуждения рентгеновского излучения — один основан на использовании теории многократного рассеяния, во втором моделирование осуществляется с использованием сечений однократного рассеяния. Более информативным с точки зрения описания деталей поведения пучка электронов является второй способ. Рассмотрим физико-математическую модель, разработанную Лебедем и Афониным [56, 5].

Допустим, что на пути движения электрона в веществе происходят последовательно упругие соударения с ядрами атома и неупругие с электронами оболочки. Предположим, что в каждом столкновении электрон взаимодействует только с одним атомом.

Расстояние, проходимое электроном между двумя последовательными столкновениями, будем характеризовать длиной свободного пробега l . Угол между направлением движения электрона до и после соударения обозначим Θ ; азимутальный угол — β ; угол между направлением движения и нормалью к поверхности образца обозначим δ . Траектория движения электрона будет представлять ломаную линию (рис. 7). Индексами A и B обозначены два возможных исхода: либо электрон поглощается в мишени, либо выходит через ее поверхность.

Введем обозначения: P_n — вероятность неупругого соударения; $P(\Delta E)$ — вероятность потери энергии величиной ΔE ; $P(\Theta)$ — вероятность отклонения на угол Θ ; $P(l)$ — вероятность свободного пробега l . Конкретные значения параметров получаются из соответствующих распределений с помощью физического или программного датчика случайных чисел, равномерно распределенных на числовой оси от 0 до 1. Зная вероятности всех перечисленных процессов, моделирование можно разбить на следующие этапы: 1) розыгрыш типа соударения; величины 2) потери энергии ΔE в случае неупругого соударения; 3) угла

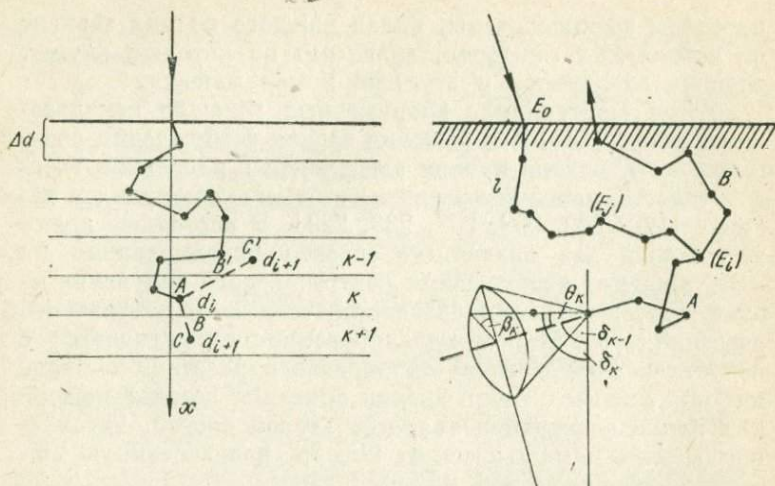


Рис. 7. Схема к расчету интенсивности первичного рентгеновского спектра методом Монте-Карло.

рассеяния Θ ; 4) азимутального угла β ; 5) длины свободного пробега l .

Такая модель позволяет изучать общие тенденции поведения электронов в мишени, если на каждом шаге фиксировать направление движения, глубину под поверхностью и энергию электронов.

Вероятности упругого и неупругого соударения определяются соотношениями:

$$P_n = \sigma_n / (\sigma_n + \sigma_y); P_y = 1 - P_n, \quad (1.86)$$

где σ_y и σ_n — интегральные сечения упругого и неупругого соударения соответственно. Для вычисления σ_y использовано модифицированное выражение Резерфорда с учетом экранирования поля ядра атомными электронами:

$$\sigma_y = 1,086 Z^{-0,07} \sigma_y^P, \quad (1.87)$$

где σ_y^P определяется из выражения (1.53). В выражение для радиуса экранирования введена эмпирическая поправка

$$r_0 = 0,855 a_n Z^{1/3} \sqrt{1 + 2 \cdot 10^3 Z^{0,3} / E}. \quad (1.88)$$

Сечение неупругого столкновения найдено из теории тор-

можения электронов Бете в следующей форме:

$$\sigma_{\text{н}} = (2\pi e^4 Z/JE) \ln(1,166E/J), \quad (1.89)$$

где J — средняя энергия ионизации атома.

Предполагалось, что при неупругих соударениях значение потери энергии $\Delta E = \epsilon$, т. е.

$$E_i = E_{i-1} - \epsilon. \quad (1.90)$$

Потери энергии при соударениях рассчитываются с учетом флуктуаций в виде

$$\epsilon = Jk \ln \gamma, \quad (1.91)$$

где γ — случайная величина из совокупности чисел, равномерно распределенных на отрезке $[0, 1]$. Эмпирический коэффициент k равен

$$k = 1,2 Z^{-0,158} + 12,6 E_i^{-1} (Z - 1,2)^2 \times \\ \times \exp(-0,375 \cdot 10^{-5} Z^3). \quad (1.92)$$

Вероятность того, что электрон пройдет без соударения путь s и испытает столкновения на участке пути ds , определится выражением

$$d\omega(s) = (N_0/A) \sigma_{\text{н}} \exp [(-N_0/A) \sigma_{\text{н}} \rho s] d(\rho s), \quad (1.93)$$

где $\sigma_{\text{н}} = \sigma_{\text{н}} + \sigma_{\text{у}}$. Интегрируя по s от 0 до l , получим

$$\omega(l) = \int_0^l d\omega(S) = 1 - \exp [(-N_0/A) \sigma_{\text{н}} \rho l], \quad (1.94)$$

откуда

$$l = -\ln [1 - \omega(l)] A / (N_0 \rho \sigma_{\text{н}}). \quad (1.95)$$

Поскольку l — случайная величина, принимающая любые положительные значения с вероятностью $\omega(l)$, розыгрыш длины пробега осуществляется заменой $\omega(l)$ на случайное число γ . Тогда

$$l = -\ln (1 - \gamma) A / (N_0 \rho \sigma_{\text{н}}). \quad (1.96)$$

Вероятность

$$P(\Theta) = \frac{\int_0^{\Theta} \sigma_{\text{у}}(\theta) d\Omega}{\int_0^{\Theta} \sigma_{\text{у}}(\theta) d\Omega} = \frac{\sin^2 \Theta/2 (R+1)}{R \sin^2 \Theta/2 + 1}, \quad (1.97)$$

где $R = 8m_0 E_i^2 / \hbar^2$.

В расчетах участвует не сам угол Θ , а тригонометрические функции $\sin \Theta$ и $\cos \Theta$. Поэтому необходимо выразить $\sin^2 \Theta / 2$ как функцию случайного числа γ . Заменяв $P(\Theta)$ на γ , получим:

$$\gamma = \sin^2 \Theta / 2 (R + 1) / (R \sin^2 \Theta / 2 + 1), \quad (1.98)$$

откуда

$$\sin^2 \Theta / 2 = \gamma / [R(1 + \gamma) - 1]. \quad (1.99)$$

Рассеяние на азимутальный угол β считается равновероятным.

В рамках принятой физической модели выражение для распределения излучения по глубине образца может быть представлено в виде

$$\varphi(\rho x) = \frac{\left\{ \sum \frac{N_0}{A} \rho Q_q(E_i) [X_{mi} + Y_{mi}] \right\}_{\text{образец}}}{\left\{ \sum \frac{N_0}{A} \rho Q_q(E_i) [X_i + Y_i] \right\}_{\text{изол. слой}}}, \quad (1.100)$$

где X и Y — суммарные пути, пройденные электронами с энергией E_i в слое dx при движении соответственно в направлении нижней и верхней полусферы образца.

С помощью изложенной модели рассчитаны функции $\varphi(\rho x)$ для ряда элементов. На рис. 8 показаны результаты сопоставления расчетных данных для AlK_{α} -линии при ускоряющем потенциале 10, 15 и 29 кВ с экспериментальными данными работы [51].

Расчет методом Монте-Карло позволяет, как правило, получать разнообразные, хорошо согласующиеся с опытом данные о поведении пучка электронов при

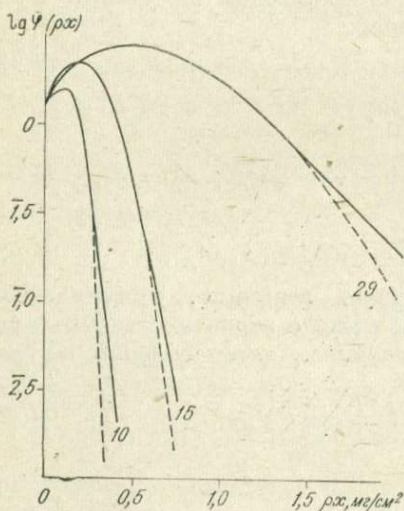


Рис. 8. Распределение излучения AlK_{α} по глубине мишени для ускоряющих напряжений 10, 15 и 29 кВ. Сплошная линия — экспериментальные данные [51]; штриховая — расчет методом Монте-Карло.

прохождении через твердое тело и об интенсивности возбуждаемого при этом рентгеновского излучения. Несомненно экономическая эффективность метода Монте-Карло не только с точки зрения затрат времени и средств, но и также с точки зрения многообразия получаемой информации.

ИНТЕНСИВНОСТЬ НЕПРЕРЫВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА

Сечение возбуждения тормозного излучения

При прохождении электрона в поле ядра имеется определенная вероятность перехода электрона из состояния, характеризуемого энергией E , в более низкое энергетическое состояние E' с испусканием рентгеновского фотона. Вероятность этого электромагнитного процесса определяется константой электромагнитного взаимодействия $\alpha = e^2/\hbar c \approx \frac{1}{137}$. Ядро много тяжелее электрона и может принять на себя практически любой импульс. Поэтому законы сохранения в системе электрон — фотон накладывают только одно требование на величину энергии испущенного фотона ε :

$$\varepsilon = E - E'. \quad (1.101)$$

При вычислении дифференциального сечения возбуждения непрерывного рентгеновского излучения $\sigma(\varepsilon, E)$ взаимодействие электрона с электростатическим полем ядра рассматривается как возмущение, что приводит к разложению вероятности перехода по степеням α . Обычно учитывается только первый член такого разложения, т. е. считается, что кулоновский потенциал ядра участвует во взаимодействии лишь один раз. Расчеты Бете и Гайтлера [31] в первом борновском приближении для нерелятивистского случая $E \approx mc^2$ дали выражение

$$\sigma(\varepsilon, E) dE_v = \frac{8}{3} \frac{r_0^2}{137} Z^2 \frac{dE_v}{E_v} \cdot \frac{m}{T} \ln \frac{(\sqrt{T} + \sqrt{T - E_v})^2}{E_v}, \quad (1.102)$$

где $r_0 = e^2/mc^2$; $T = E - mc^2$ — кинетическая энергия электрона до излучения. При $\varepsilon = E - mc^2$ сечение излу-

чения обращается в нуль; при $E_\nu \rightarrow 0$ сечение логарифмически расходится. Эта, так называемая инфракрасная расходимость вызвана пренебрежением в формуле (1.102) экранирования кулоновского поля ядра атомарными электронами. Из формулы (1.102) следует, что вероятность испускания фотона с энергией E_ν налетающим электроном с энергией E обратно пропорциональна ε , т. е.

$$\sigma(\varepsilon, E)dE_\nu \sim d\varepsilon/\varepsilon. \quad (1.103)$$

Следовательно, в интервале энергий $[0, E]$

$$\sigma(\varepsilon, E)\varepsilon d\varepsilon = \text{const.} \quad (1.104)$$

Условие (1.104) означает, что распределение интенсивности в непрерывном спектре является эквиэнергетическим. При практических расчетах удобно пользоваться полуклассической формулой сечения непрерывного излучения Крамерса:

$$\sigma(E) = \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{e^2}{mc^3} \frac{Z^2}{E}. \quad (1.105)$$

Интенсивность тормозного излучения массивного анода

Интенсивность непрерывного рентгеновского спектра, возбужденного при прохождении электроном пути ds , равна произведению толщины этого слоя на число атомов в единице объема $\rho N_0/A$ на поперечное сечение возбуждения:

$$dI_\varepsilon = \frac{N_0}{A} \sigma(E) d(\rho s). \quad (1.106)$$

Используя (1.106), интенсивность, возбужденную в массивной мишени, получим интегрированием по длине траекторного пробега электрона:

$$I_\varepsilon = \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{e^2 N_0}{mc^3} \frac{Z^2}{A} \int_0^{\rho s_\varepsilon} \frac{d(\rho s)}{E}. \quad (1.107)$$

Переходя к переменной интегрирования по энергии и

полагая приближенно $\rho x \simeq \rho x$, получим

$$I_{\varepsilon} = \text{const} \frac{N_0}{A} Z^2 \int_{E=\varepsilon_0}^{E=\varepsilon} \frac{1}{E} \frac{d(\rho x)}{dE} dE. \quad (1.108)$$

Здесь $\text{const} = \frac{16\pi^2}{3} \frac{e^2}{\sqrt{3} mc^3}$.

Подставляя в (1.108) выражение для тормозной способности вещества (1.45) и выполняя интегрирование, имеем

$$I_{\varepsilon} = \text{const} Z(\varepsilon_0 - \varepsilon). \quad (1.109)$$

Учитывая, что $\varepsilon = hc/\lambda$ и что $I_{\varepsilon} = \frac{\lambda^2}{hc} I_{\lambda}$, придем к известному выражению Крамерса для спектральной интенсивности массивного анода

$$I_{\lambda} = \text{const} Z \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{\lambda^2}, \quad (1.110)$$

где $\lambda_0 \text{ \AA} = 12,354/V_0 \text{ кВ}$; V_0 — ускоряющий потенциал на трубке.

Число квантов на единицу интервала длин волн будет равно $dN/d\lambda = I_{\lambda} \frac{\lambda}{hc}$, т. е.

$$\frac{dN_{\lambda}}{d\lambda} = 3,4 \cdot 10^{-5} Z \left(\frac{1}{\lambda\lambda_0} - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (1.111)$$

Значение const в формуле взято из экспериментальных измерений Дюсона [143]. Формула Крамерса, модифицированная Дюсоном, широко используется в практических расчетах вследствие своей простоты. Однако пренебрежение рассеянием электронов и поглощением квантов материалом мишени могут вносить значительные погрешности, особенно при расчетах в длинноволновой области спектра [6].

Уточнение формулы Крамерса на эффекты рассеяния электронов и поглощения излучения. С учетом поглощения выражение для спектральной интенсивности массивной мишени можно представить в виде [40]

$$I_{\lambda} = \int_0^{\rho x_{\lambda}} \varphi_{\lambda}(\rho x) \exp(-\chi_{\lambda} \rho x) d(\rho x), \quad (1.112)$$

где $\varphi_{\lambda}(\rho x)$ — функция распределения плотности непрерывного спектра по глубине мишени. Поток электронов,

проходящий через любое сечение плоской массивной мишени, параллельное ее поверхности, можно условно разбить на два потока — прямой и обратный. Прямой поток характеризуется углами рассеяния $0 \leq \beta \leq \pi/2$ и функцией распределения $\varphi_{\gamma}(\rho x)$; обратный — углами $\pi/2 \leq \beta \leq \pi$ и функцией $\varphi_{\eta}(\rho x)$, т. е.

$$\varphi_{\lambda}(\rho x) = \varphi_{\gamma}(\rho x) + \varphi_{\eta}(\rho x). \quad (1.113)$$

Используя сечение возбуждения Крамерса, закон торможения (1.45) и закон ослабления электронного пучка (1.61), можно получить в виде

$$\varphi_{\gamma}(\rho x) = \frac{cZ^2 \left[X_1 - (X_1 - 1) \exp(-k\rho x) \exp \left[- \left(\frac{\rho x}{\alpha E_0^n} \right)^p \right] \right]}{\lambda^2 A (E_0^2 - b\rho x)^{1/2}}, \quad (1.114)$$

где $X_1 = \frac{1,28(1 + 0,13\sqrt{Z})}{(1 + 0,01 E_0)} - 0,27$; $k = 4,6b/E_0^2$; c — постоянная.

Для нахождения функции $\varphi_{\eta}(\rho x)$ примем приближенно коэффициент обратного рассеяния электронов $\eta(\rho x)$ на глубине ρx равным интегральному коэффициенту обратного рассеяния η на поверхности мишени. Это приближение соответствует действительности, если принять во внимание слабую зависимость коэффициента обратного рассеяния электронов от их начальной энергии. Учитывая приведенное приближение и полагая, что основной вклад в величину $\eta(\rho x)$ вносит рассеяние в слоях, лежащих ниже ρx для среднего числа обратно рассеянных электронов на глубине ρx , можно записать

$$n_{\eta}(\rho x) = \eta n(\rho x). \quad (1.115)$$

Используя выражения (1.45), (1.60), (1.62), (1.115) и полагая средний косинус угла рассеяния электронов для всех ρx равным $1/2$, получим

$$\begin{aligned} \varphi_{\eta}(\rho x) &= 2cZ^2 \eta \exp \left[- (\rho x / \alpha E_0^n)^p \right] / \left[\lambda^2 A \times \right. \\ &\quad \left. \times 0,25 Z^{1/4} (E_0^2 - b\rho x)^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (1.116)$$

Следовательно,

$$\varphi_{\lambda}(\rho x) = (cZ^2 / \lambda^2 A) \varphi(\rho x), \quad (1.117)$$

$$\varphi(\rho x) = [X_1 - 2\eta / (0,25Z^{1/4}) - (X_1 - 1) \exp(-k\rho x)] \exp[-(\rho x / \alpha E_0^n)^p / (E_0^2 - b\rho x)^{1/2}]. \quad (1.118)$$

Основная особенность распределения интенсивности непрерывного спектра по глубине — наличие максимума (рис. 9), положение которого зависит от атомного номера вещества мишени и величины ускоряющего потенциала. Появление максимума объясняется тем, что в приповерхностных слоях мишени вследствие интенсивного рассеяния электронов увеличивается их средний пробег в возбужденном слое вещества. При дальнейшем увеличении ρx этот фактор не играет основной роли и интенсивность излучения убывает приблизительно пропорционально уменьшению количества электронов, пересекающих слой мишени. На больших глубинах ρx расчет по формуле (1.118) не может дать точных результатов вследствие расходимости использованного сечения возбуждения по Крамерсу.

Выражение (1.118) можно аппроксимировать следующей простой зависимостью:

$$\varphi_\lambda(\rho x) = \varphi_\lambda(0) + [\varphi_\lambda(\rho x_\lambda) - \varphi_\lambda(0)] / \rho x_\lambda, \quad (1.119)$$

где $\varphi_\lambda(0)$ — значения функции φ_λ на поверхности мишени:

$$\varphi_\lambda(0) = cZ^2(1 - 8\eta Z^{-1/4}) / \lambda^2 A E_0, \quad (1.120)$$

$$\rho x_\lambda = 9,4 \cdot 10^{-7} \cdot A E_0^2 / Z.$$

Подставляя (1.119) в (1.112) и интегрируя по глубине, получим:

$$I_\lambda = \varphi_\lambda(0) [1 - \exp(-\chi_\lambda \rho x_\lambda)] / \chi_\lambda + [\varphi_\lambda(\rho x_\lambda) - \varphi_\lambda(0)] [1 - (\chi_\lambda \rho x_\lambda + 1) \exp(-\chi_\lambda \rho x_\lambda)] / \chi_\lambda^2 \rho x_\lambda. \quad (1.121)$$

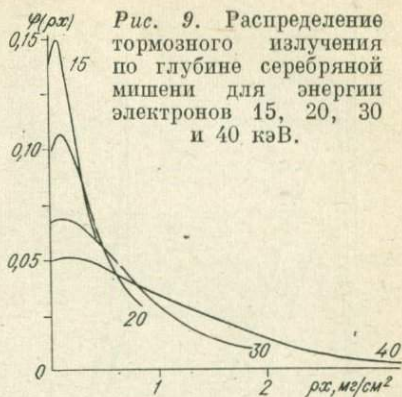


Рис. 9. Распределение тормозного излучения по глубине серебряной мишени для энергии электронов 15, 20, 30 и 40 кэВ.

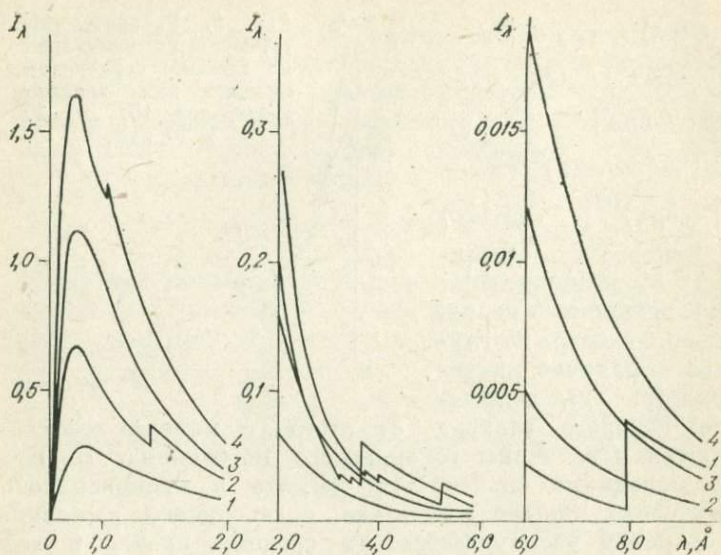


Рис. 10. Спектральная интенсивность тормозного рентгеновского излучения для алюминиевой (1), медной (2), серебряной (3) и золотой (4) мишеней.

Расчет спектральной интенсивности излучения алюминиевой, медной, серебряной и золотой мишеней по формуле (1.121) при ускоряющем потенциале 20 кВ и угле отбора излучения $\psi = 18^\circ$ иллюстрируется рис. 10.

Для приближенной оценки влияния поглощения на спектральную интенсивность непрерывного излучения можно ограничиваться первым членом выражения (1.121). Тогда

$$I_\lambda = \varphi_\lambda(0) [1 - \exp(-\varphi_\lambda \rho x_\lambda)] / \chi_\lambda, \quad (1.122)$$

где φ_λ и ρx_λ определяются выражением (1.120).

ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Вывод формулы интенсивности

Пусть на однородный плоскопараллельный образец падает под углом φ поток квантов плотностью $I_\lambda d\lambda$ (рис. 11). Число квантов вторичного излучения, возбужденных в

слое dx :

$$d^2 I_{ip} = \omega_q^A p_i^A I_{\lambda x} Q_q^A n_A (dx/\sin \varphi) d\lambda, \quad (1.123)$$

где ω_q^A — выход флуоресценции q -серии элемента A ; p_i^A — доля интенсивности, приходящаяся на i -линию в q -серии; n_A — число атомов элемента A в единице объема вещества;

$I_{\lambda x} = I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \exp(-\mu_\lambda \rho x)$; $n_A = C_A \rho N/A$; $Q_q^A = \tau_{\lambda a q}^A$; $\tau_{\lambda a q}^A$ — частичный атомный коэффициент поглощения элемента A для излучения с длиной волны λ ; I_λ определяется выражением (1.121);

$$\tau_{\lambda a q}^A = r_q^A \tau_{\lambda a}^A = r_q^A A/N_0; \tau_\lambda^A \simeq \mu_\lambda^A; Q_q^A = r_q^A \mu_\lambda^A A/N; r_q^A = (S_q^A - 1)/S_q^A.$$

Тогда

$$d^2 I_{ip} = C_A \cdot \frac{W_A p_i^A}{\sin \varphi} I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \mu_\lambda^A \times \\ \times \exp(-\mu_\lambda \rho x / \sin \varphi) \rho dx,$$

где $W_A = r_q^A \omega_q^A$.

Интегрируя по ρx в пределах от 0 до ρd с учетом поглощения вторичного излучения на пути $x/\sin \varphi$, получим

$$dI_{ip} = C_A W_A p_i^A / \sin \varphi \int_0^{\lambda_q^A} I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \mu_\lambda^A \times \\ \times \int_0^{\rho d} \exp[-(\mu_\lambda / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi) \rho x] \rho dx d\lambda.$$

Следовательно,

$$I_{ip} = C_A \frac{W_A p_i^A}{\sin \varphi} \int_0^{\lambda_q^A} I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \mu_\lambda^A \times \\ \times \frac{1 - \exp[-(\mu_\lambda / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi) \rho d]}{\mu_\lambda / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi} d\lambda. \quad (1.124)$$

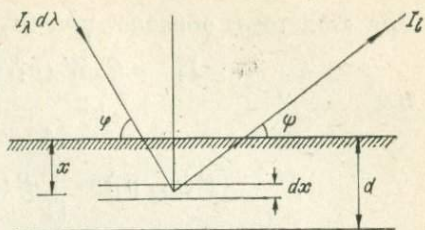


Рис. 11. Схема к расчету интенсивности спектра рентгеновской флуоресценции.

Для «толстого» образца, при $(\mu_\lambda/\sin \varphi + \mu_i/\sin \psi)\rho d \rightarrow \infty$

$$I_{ip} = C_A W_A P_i^A / \sin \varphi \cdot F, \quad (1.125)$$

где

$$F(\mu_\lambda, \mu_i) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} P(\mu_\lambda, \mu_i) d\lambda; \quad (1.126)$$

$$P(\mu_\lambda, \mu_i) = \frac{I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \mu_\lambda^A}{\mu_\lambda / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi}. \quad (1.127)$$

В том случае, если вторичный спектр возбуждается и непрерывным, и характеристическим излучением рентгеновской трубки, параметр F можно представить суммой

$$F(\mu_\lambda, \mu_l, \mu_i) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} P(\mu_\lambda, \mu_i) d\lambda + \\ + \sum_{l=1}^r p_l P(\mu_l, \mu_i); \quad (1.128)$$

$$P(\mu_l, \mu_i) = I_l \exp(-\mu_l^0 \rho_0 d_0) \mu_l^A / (\mu_l / \sin \varphi + \\ + \mu_i / \sin \psi), \quad (1.129)$$

где I_l — число квантов l -линии характеристического спектра трубки, определяемое выражением (1.84); p_l — относительная доля квантов l -линии в характеристическом спектре трубки; μ_l^A, μ_l, μ_l^0 — массовые коэффициенты поглощения излучения с длиной волны λ_l соответственно в элементе A , образце и окне рентгеновской трубки; r — число линий первичного спектра, возбуждающих аналитическую линию.

Влияние фильтрации первичного излучения окном трубки на интенсивность спектров рентгеновской флуоресценции

В предыдущем разделе отмечалось, что при прохождении излучения анода рентгеновской трубки через выходное окно, изменяется спектральный состав излучения.

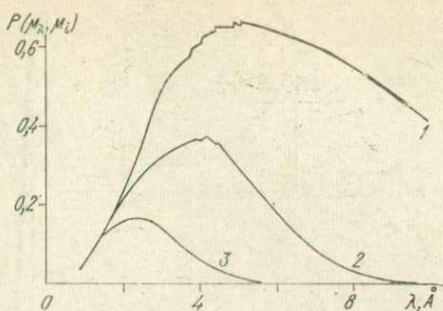


Рис. 12. Эффективность возбуждения MgK_{α} -линии тормозным спектром золотого анода при отсутствии окна трубки (1) и при толщинах бериллиевого окна 0,1 и 0,5 мм (2 и 3).

Поэтому при возбуждении вторичных спектров изменяется относительный вклад коротковолновых и длинноволновых участков первичного спектра в возбуждение. Расчет величины $P(\mu_{\lambda}, \mu_i)$ по формуле (1.127) показывает (рис. 12), что рентгеновская флуоресценция возбуждается весьма широким участком непрерывного спектра. Максимум функции $P(\mu_{\lambda}, \mu_i)$ для области длин волн вторичного спектра $\lambda > 3 \text{ \AA}$ смещен в коротковолновую сторону от края поглощения возбуждаемого элемента. Это смещение возрастает при увеличении толщины окна трубки. При увеличении толщины окна рентгеновской трубки от 0 до 0,5 мм (рис. 13) происходит ослабление интенсивности $Mg K_{\alpha}$ -линии. Падение интенсивности рентгеновской флуоресценции с увеличением толщины окна трубки существенно зависит от спектрального состава первичного излучения. Если, например, при увеличении d_0 от 0 до 500 мкм для трубки с Sr -анодом интенсивность $Mg K_{\alpha}$ -линии падает в 5 раз, то при тех же условиях для трубки с W -анодом наблюдается 50-кратное уменьшение интенсивности этой линии, а для трубок с золотым и серебряным анодами падение интенсивности $Mg K_{\alpha}$ -линии будет соответственно в 35 и 12 раз.

Зависимость $I_i(d_0)$ для элементов с малыми Z имеет общую особенность: сравнительно небольшое увеличение d_0 при малых толщинах окна приводит к резкому падению интенсивности вторичного спектра. В то же время, при

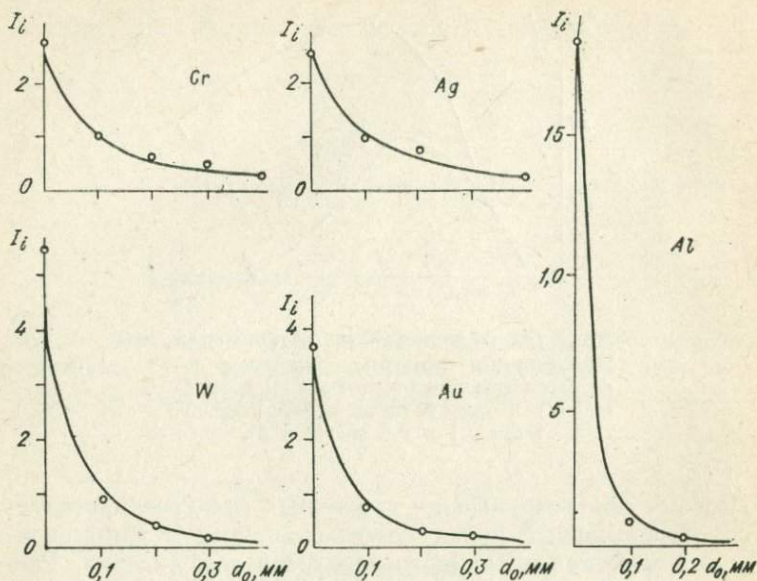


Рис. 13. Зависимость интенсивности MgK_{α} -линии от толщины окна трубок с Ag-, Cr-, Au-, W-, Al-анодами.

Кружками нанесены данные измерений [7], сплошной линией—результаты расчетов по формуле (1.128).

$d_0 > 0,2$ мм увеличение толщины окна вызывает относительно слабый спад интенсивности, так как уже при небольших d_0 происходит отфильтровывание длинноволновых составляющих первичного излучения, и спектр трубки становится более жестким. Вследствие этого, последующее увеличение толщины окна ослабляет первичный пучок меньше. Такая тенденция проявляется тем сильнее, чем более интенсивной является длинноволновая составляющая в спектре трубки. С ростом атомного номера возбуждаемого элемента зависимость интенсивности вторичных спектров от толщины окна трубки становится менее резкой, и для элементов с $Z > 19$ она выражена слабо [63].

При изменении толщины окна меняется относительная роль характеристического и тормозного компонентов первичного излучения при возбуждении рентгеновской флуоресценции. На рис. 14 показаны рассчитанные по формулам (1.126) и (1.128) зависимости отношений $k = F(\mu_{\lambda}, \mu_i)/F(\mu_{\lambda}, \mu_l, \mu_i)$ для $Mg K_{\alpha}$ -линии,

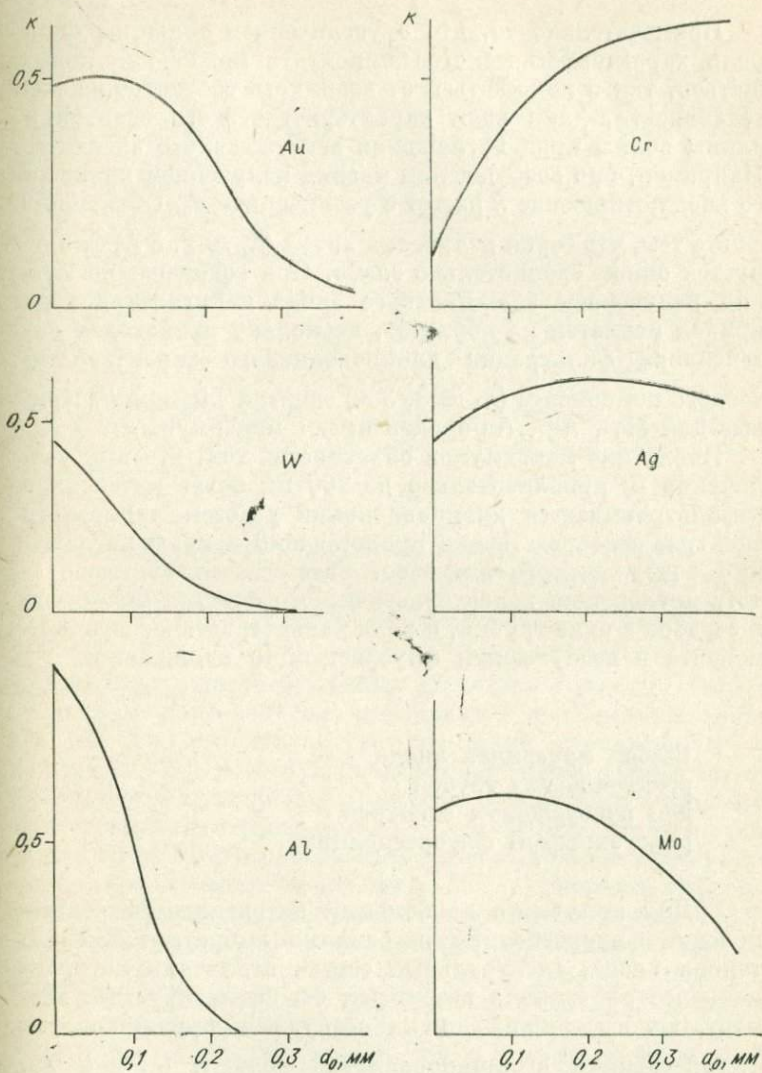


Рис. 14. Зависимость относительной доли интенсивности MgK_{α} -линии, возбужденной характеристической компонентой излучения Au-, W-, Al-, Cr-, Ag- и Mo-анодов от толщины окна рентгеновской трубки.

Примечательно то, что с увеличением толщины окна роль характеристического компонента может как повышаться, так и понижаться от взаимного соотношения интенсивности, длин волн характеристического спектра и длины волны края поглощения возбуждаемого элемента. Например, при возбуждении магния излучением хромового анода отношение k растет с увеличением d_0 . Объясняется это тем, что серия излучения хрома ($\lambda_i \approx 2,3 \text{ \AA}$) фильтруется окном сравнительно слабо. При возбуждении магния излучением алюминиевого анода направление хода кривой меняется на обратное, поскольку происходит интенсивная фильтрация длинноволнового характеристического компонента ($\lambda_i \approx 8,3 \text{ \AA}$) спектра алюминия. Кривые для Mo-, Ag-, Au-анодов имеют максимумы.

Появление максимумов объясняется тем, что при увеличении d_0 приблизительно до 100 мк более интенсивно отфильтровывается длинноволновый участок тормозного спектра, непосредственно прилегающий к краю поглощения возбуждаемого элемента. Затем начинает преобладать поглощение характеристического спектра молибдена и серебра в окне трубки, и роль характеристического компонента в возбуждении флуоресценции понижается.

Выбор материала анода рентгеновских трубок для возбуждения спектров рентгеновской флуоресценции

Для получения наибольшей интенсивности рентгеновской флуоресценции необходимо выбрать такой материал анода, спектральный состав излучения которого наиболее эффективно возбуждал бы анализируемый элемент. Это особенно важно для возбуждения рентгеновской флуоресценции в длинноволновой области ($\lambda_i > 2 \text{ \AA}$).

Результаты расчета по формуле (1.125) интенсивности $K_{\alpha 1}$ -линий вторичных рентгеновских спектров элементов от ^{11}Na до ^{26}Fe при возбуждении их излучением трубок с различными анодами при толщинах бериллиевого окна $d_0 = 0,1 \text{ мм}$ и $V_0 = 20 \text{ кВ}$ (рис. 15, а) и экспериментальные исследования [8] позволяют считать наиболее под-

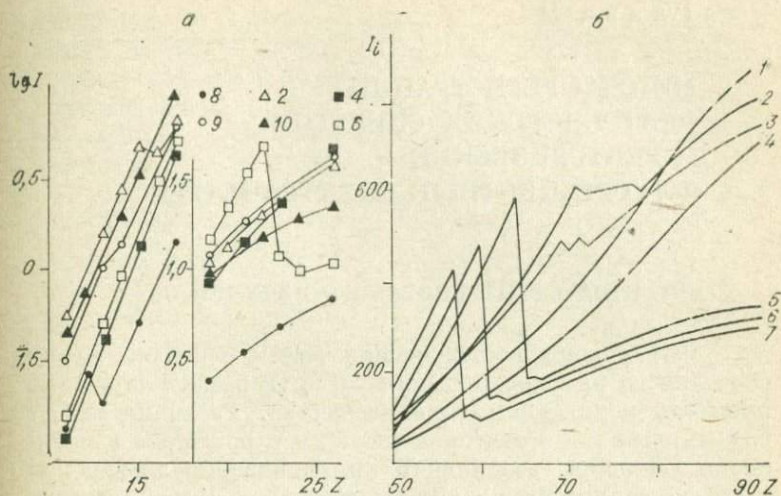


Рис. 15. Интенсивность $K_{\alpha 1}$ -линий (а) и $L_{\alpha 1}$ -линий (б) спектра рентгеновской флуоресценции.

Аноды трубок: 1 — Mo; 2 — Au; 3 — Pd; 4 — Cu; 5 — Fe; 6 — Cr; 7 — Ti; 8 — Al; 9 — W; 10 — Ag.

ходящими для возбуждения элементов с малыми атомными номерами золотой, серебряный и хромовый аноды.

Расчет интенсивностей $L_{\alpha 1}$ -линий элементов от 47 (Ag) до 92 (U), возбужденных излучением молибденового, золотого, палладиевого, медного, железного, хромового и титанового анодов при $V_0 = 40$ кВ (рис. 15, б) и экспериментальные исследования [93] позволяют сделать вывод, что элементы от 47 (Ag) до 52 (Te) наиболее эффективно возбуждаются излучением титанового анода. Трубка с хромовым анодом оказывается эффективной при возбуждении элементов от 53 (I) до 56 (Ba). Элементы La, Ce, Pr и Nd наиболее эффективно возбуждаются излучением железного анода. Для возбуждения элементов от 62 (Sm) до 66 (Dy) можно рекомендовать трубку с медным анодом. Элементы от 67 (Ho) до 92 (U) лучше всего возбуждаются излучением золотого и молибденового анодов.

МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ И РЕНТГЕНОВСКИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

ДЕТЕКТОРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Регистрация рентгеновских лучей основана на их способности при прохождении через твердые тела и газы вызывать ионизацию атомов вещества. Различие между разными типами детекторов сводится к различию в механизме усиления, возникшего при ионизации электронов с целью получения на выходе детектора электрического импульса необходимой величины для последующего усиления с помощью электронных широкополосных усилителей.

В современной рентгеноспектральной аппаратуре регистрация излучения производится пропорциональными, сцинтилляционными и полупроводниковыми детекторами.

Пропорциональные счетчики

Конструктивно пропорциональные счетчики представляют собой металлический цилиндр, снабженный окном для входа пучка рентгеновских лучей. Вдоль оси цилиндра натягивается тонкая, изолированная от корпуса металлическая нить. Объем счетчика заполняется инертным газом, либо специально подобранной газовой смесью. Между нитью и корпусом счетчика от высоковольтного генератора создается разность потенциалов. Величина разности потенциалов зависит от внутреннего диаметра счетчика, диаметра нити, давления газа и его типа, а также от длины волны регистрируемого излучения. Геометрия счетчиков выбирается на основе соотношения

$$l \geq 2d + h, \quad (2.1)$$

где l — длина нити счетчика; d — внутренний диаметр

счетчика; h — размер окна счетчика в направлении его оси. Схему подключения пропорционального счетчика иллюстрирует рис. 16.

У счетчиков для регистрации излучения с длиной волны $\lambda < 3 \text{ \AA}$ окна изготавливаются из вакуумплотного бериллия толщиной до 0,3 мм, и счетчики делаются запаянными. Для излучения с длинами волн до 10 \AA окна изготавливаются из тонкой лавсановой пленки толщиной от 6 до 2 мкм. Для регистрации излучения с длиной волны до 12 \AA требуется окно из полипропилена [не толще 1 мкм.

Когда прошедший через окно фотон неупруго соударяется с атомом инертного газа, то атом испускает с внутренней оболочки фотоэлектрон, а затем фотон вторичного рентгеновского излучения или Оже-электрон. Начальная ионизация фотоэлектрона и Оже-электрона складывается и усиливается за счет лавинной ударной ионизации. Вторичный квант тоже поглотится, образовав вновь фотоэлектрон и Оже-электрон с внешнего уровня. Среднее число первичных пар ионов (n), образованных при соударениях фотона с атомами газа, пропорционально энергии фотона:

$$n = e/J, \quad (2.2)$$

где J — средняя энергия образования пары ионов.

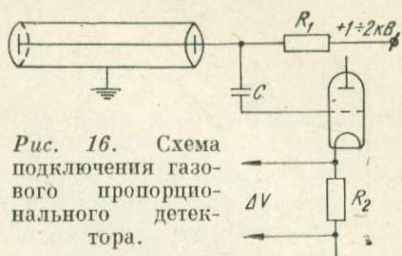


Рис. 16. Схема подключения газового пропорционального детектора.

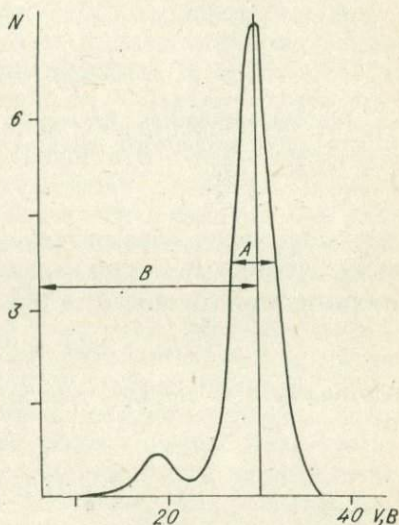


Рис. 17. Амплитудное распределение для $\text{CuK}\alpha$ -линии.

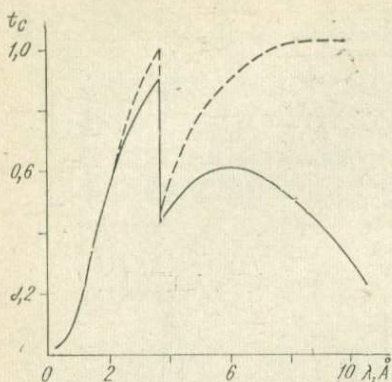


Рис. 18. Эффективность регистрации для аргон-метанового детектора.

пределения числа образовавшихся пар ионов, амплитудное разрешение R можно характеризовать средним квадратичным отклонением $\sigma = \sqrt{n}$. Тогда

$$R = 2,3\sigma = 2,3\sqrt{n}. \quad (2.4)$$

Подставляя $n = \epsilon/0,0264$ для аргонного счетчика, получим

$$R \approx 11\sqrt{\lambda}, \quad (2.5)$$

где λ — длина волны регистрируемого излучения, Å.

Например, для SiK_α -линии ($\lambda = 7,125$ Å) разрешение будет 29%, для FeK_α -линии для аргонного счетчика — около 14%.

Есть вероятность того, что вторичный фотон выйдет из счетчика не поглотившись. Тогда начальная ионизация вторичного фотоэлектрона теряется, и положение пика смещается в сторону меньших амплитуд. Так возникает «пик потерь», смещенный от основного пика на величину энергии фотона наиболее яркой линии спектра атомов газа-наполнителя.

По амплитудному распределению для CuK_α -линии, зарегистрированной с помощью аргон-метанового счетчика (рис. 17), хорошо виден пик потери. Из эксперимен-

Средняя амплитуда импульса, поступающая в регистрирующее устройство, будет пропорциональна числу первичных пар ионов, коэффициенту газового усиления k_r , за счет лавинной ударной ионизации и коэффициенту k_a электронного усилителя:

$$\Delta V \sim (\epsilon/J)k_r k_a. \quad (2.3)$$

Образование пар ионов — процесс стохастический. Принимая нормальный закон распределения

тальных данных разрешение вычисляют делением отрезков A на B , т. е.

$$R = A/B \cdot 100\%. \quad (2.6)$$

В приведенном примере разрешение для CuK_{α} -линии равно 16%, в то время как теоретическое значение, вычисленное по формуле (2.5) — 14%. Ухудшение разрешения может быть обусловлено несовершенством конструкции счетчика, загрязнением его деталей, загрязнением газовой смеси, несовершенством электронного усилителя и рядом других причин.

Во избежание изменения характеристик счетчиков со временем при использовании тонких органических окон счетчики делают газопроточными. В проточных счетчиках газовая смесь из баллона большой емкости протекает постоянно через счетчик, поддерживая постоянство состава рабочей смеси. Стандартной смесью в настоящее время является смесь, состоящая из аргона и метана (90% Ar + 10% CH₄), заполняющая счетчик при давлении в 1 атм. Для регистрации жесткого излучения давление повышают до 3 атм путем установки на выходе проточного счетчика калиброванного отверстия малого сечения. Для регистрации мягкого излучения давление уменьшают до 0,5 атм. Понижение давления позволяет мягкому излучению проникать глубже в объем счетчика. За счет этого повышается коэффициент газового усиления, и счетчик может работать при более низких напряжениях. Эффективность счетчика t_c определяется коэффициентом пропускания рабочей газовой смеси f_r для регистрируемого излучения и коэффициентом пропускания f_0 окна счетчика:

$$t_c = f_0(1 - f_r). \quad (2.7)$$

На рис. 18 показана типичная зависимость эффективности аргон (90%)-метанового (10%) счетчика с лавсановым окном (6 мкм) от длины волны излучения. Штрихом обозначена эффективность, определяемая коэффициентом поглощения аргона. Для излучения с длиной волны $\lambda > 10 \text{ \AA}$ эффективность счетчика практически полностью определяется прозрачностью окна. Для регистрации излучения с длиной волны $\lambda < 1,5 \text{ \AA}$ требуется либо повышение давления в счетчике, либо использование двух-

или трехнитевых счетчиков, представляющих по существу несколько счетчиков, расположенных друг за другом.

Счетчики имеют выходное окно, предназначенное для выпуска наружу жесткого излучения, не поглощенного в газе. Благодаря выходному окну, можно регистрировать жесткое излучение установленным вплотную к окну сцинтилляционным счетчиком. Такие комбинированные детекторы позволяют эффективно регистрировать излучение в очень широком диапазоне длин волн.

Сцинтилляционные детекторы

В сцинтилляционном детекторе фотоны рентгеновского излучения вызывают ионизации в твердом теле кристаллофосфора. В отличие от пропорционального детектора, преобразование энергии ионизации в энергию электрического импульса происходит за счет двухступенчатого процесса. Первичная ионизация в кристаллофосфоре вызывает короткую вспышку (сцинтилляцию) в видимом диапазоне электромагнитного излучения. Затем энергия вспышки преобразуется в электрический импульс с помощью фотоэлектронного умножителя, чувствительного в диапазоне длин волн, излучаемых кристаллом.

В современных детекторах используются монокристаллы иодистого натрия, активированного таллием. Длина волны излучения сцинтилляций NaI(Tl) лежит в голубой области видимого спектра с длиной волны около 4100 \AA . Кристалл NaI гигроскопичен, поэтому он монтируется в герметичный контейнер, имеющий бериллиевое входное окно толщиной около $0,2 \text{ мм}$. С внутренней стороны окно напыляется тонким слоем алюминия, который служит рефлектором. Большой коэффициент поглощения иода для рентгеновского излучения обеспечивает высокую эффективность регистрации. Толщина кристалла выбирается такой, чтобы обеспечить полное поглощение регистрируемого излучения. Обычно толщина кристаллов NaI(Tl) составляет около 2 мм . Более толстые кристаллы дают повышенный фон за счет возрастания эффективности регистрации космического излучения.

Кристалл, помещенный в контейнер, располагается вплотную к торцевому окну фотоумножителя. Для улучшения оптического контакта между стеклом окна и стек-

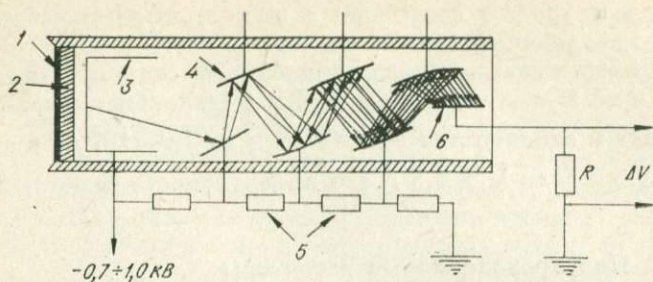


Рис. 19. Схема сцинтиляционного детектора.

1 — входное бериллиевое окно; 2 — кристаллсцинтиллятор; 3 — фотокатод; 4 — динод; 5 — делитель напряжения; 6 — анод.

лом контейнера наливается тонкий слой силиконового масла. Наиболее распространенным типом фотоэлектронного умножителя в современных отечественных детекторах служит ФЭУ-35А. Схема сцинтиляционного счетчика представлена на рис. 19.

Средняя энергия, затрачиваемая на возбуждение одного фотона в видимом диапазоне, равна приблизительно 50 эВ, что существенно превосходит энергию производства одной пары ионов в пропорциональном счетчике. Следствием этого является ухудшение разрешающей способности сцинтиляционного счетчика по сравнению с пропорциональным счетчиком. Принимая $R = 2,36\sigma$, $\sigma\% = 100/\sqrt{n}$, а также полагая эффективность кристаллофосфора $\approx 20\%$, а эффективность фотоэлектронного умножителя $\approx 5\%$, получим выражение для оценки разрешающей способности сцинтиляционного счетчика:

$$R \approx 37\sqrt{\lambda}. \quad (2.8)$$

Для FeK_{α} -линии R приблизительно равно 50% для сцинтиляционного счетчика, в то время как для пропорционального счетчика разрешение этой линии около 15%. Этот недостаток сцинтиляционного счетчика несколько компенсируется тем, что амплитуда сигнала на его выходе составляет около 100—300 мВ на линии CuK_{α} , а для пропорционального счетчика не более 1—3 мВ. Поэтому к предусилителю и основному электронному усилителю при работе с пропорциональным счетчиком предъявляются более жесткие требования по коэффициенту уси-

ления и уровню собственных шумов, чем при работе со сцинтилляционным счетчиком.

Эффективность сцинтилляционного счетчика практически не зависит от длины волны в широком диапазоне и близка к единице при длинах волн до $1,0-1,5 \text{ \AA}$; в области длин волн $\lambda > 1,5 \text{ \AA}$ его эффективность резко падает.

Полупроводниковые детекторы

Полупроводниковые детекторы в рентгеноспектральном анализе стали широко применяться в самые последние годы, и область их применения быстро расширяется. Наиболее распространенным материалом для изготовления детекторов рентгеновского излучения служат монокристаллы кремния, активированные литием. Монокристалл Si(Li) высокой частоты с *n-i-p*-структурой помещают в контейнер для предохранения от атмосферных воздействий. Регистрируемое излучение проникает в монокристалл через тонкое бериллиевое окно контейнера. Окном самого детектора служит слой золота толщиной около 500 \AA , напыленный в вакууме. Электрод детектора, через который излучение попадает в рабочий объем, должен быть однородным и иметь минимальную толщину. Так как поглощение рентгеновского фотона в этом слое не приводит к образованию импульса, то он получил название мертвого слоя. Толщина мертвого слоя особенно важна при регистрации мягкого излучения, так как поглощение в мертвом слое снижает эффективность детектора.

Взаимодействие с кремнием, проникшего в рабочий объем детектора рентгеновского фотона, происходит путем фотоэффекта или комптоновского рассеяния. При фотоэффекте энергия фотона расходуется на вырывание электрона внутренней оболочки одного из атомов с образованием фотоэлектрона и возбужденного атома, энергия возбуждения которого выделяется путем испускания характеристических квантов или Оже-электронов.

В случае комптоновского эффекта энергия первичного фотона перераспределяется между электроном и рассеянным фотоном. Таким образом, в результате первичного взаимодействия образуются вторичные электроны с кинетической энергией, достаточной для ударной иони-

зации. Приблизительно через 10^{-12} с после прохождения рентгеновского фотона энергия электронов уменьшается до значения энергетического порога образования одной пары носителей заряда.

В среднем этот ступенчатый процесс приводит к образованию одной пары электрон — дырка на каждые 3,5 эВ потерянной энергии рентгеновского фотона. С точки зрения зонной теории этот процесс идентичен переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости с образованием дырок в заполненной валентной зоне. Дырки и электроны, созданные рентгеновским фотоном, движутся в электрическом поле, обуславливая накопление заряда на электродах. Величина этого заряда пропорциональна энергии рентгеновского фотона.

Разрешающая способность счетчика определяется флуктуацией количества образующихся пар при фиксированной величине энергии J образования одной пары электрон — дырка. Зависимость энергетического разрешения полупроводникового детектора, характеризуемая дисперсией числа образованных пар, от энергии кванта ε определяется следующей формулой:

$$R = 2,36\sqrt{\Phi J/\varepsilon}, \quad (2.9)$$

где Φ — фактор Фано, характеризующий взаимную зависимость отдельных актов ионизации. Принимая приближенно значение $\Phi \approx 100$ эВ, а значение $J \approx 3,5$ эВ, получим формулу для приближенной оценки разрешающей способности кремниевого детектора:

$$R = 1,3\sqrt{\lambda}, \quad (2.10)$$

где длина волны регистрируемого излучения выражена в ангстремах, R — в процентах. Для обеспечения разрешения, близкого к теоретическому, детектор и первые каскады предусилителя охлаждаются жидким азотом. Первый каскад предусилителя собирают на полевом транзисторе, имеющем низкий уровень шумов.

Сопоставление разрешающей способности пропорциональных, сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов по формулам (2.5), (2.8) и (2.10) показывает, что полупроводниковые детекторы обладают разрешением на порядок по величине лучшим, чем другие типы счетчиков. Разработка полупроводниковых детекторов дала возможность в последние годы создать рентгеноспектраль-

ные приборы с энергетической дисперсией, позволяющие надежно разрешать линии соседних элементов. Быстрое совершенствование этих приборов позволяет считать, что в ближайшие годы они станут широко применяться в различных областях науки и техники, в том числе и при анализе горных пород и минералов.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКИХ СХЕМ И КРИСТАЛЛЫ ДЛЯ МОНОХРОМАТИЗАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В предыдущем разделе подчеркивалось, что все типы современных детекторов позволяют, в принципе, на основании энергетической дисперсии выделять монохроматическое рентгеновское излучение. Однако разрешения для большинства типов детекторов недостаточно для надежного разделения линий соседних элементов. Разрешение полупроводниковых детекторов сравнительно высоко, но все же недостаточно для того, чтобы избежать многочисленных наложений спектральных линий в пробах сложного химического состава. Поэтому кристалл-дифракционные приборы с волновой дисперсией, очевидно, еще долго будут сохранять свое значение.

Волновая дисперсия основана на использовании уравнения Вульфа — Брэггов для условий дифракции рентгеновских лучей, направленных на монокристалл

$$\sin\Theta = n\lambda/2d, \quad (2.11)$$

где Θ — угол дифракции рентгеновских лучей с длиной волны λ ; n — порядок отражения; d — межплоскостное расстояние в монокристалле.

Основная задача любого кинематического устройства рентгеновского спектрометра — обеспечение взаимного расположения кристалла-анализатора и детектора в положении, удовлетворяющем условию (2.11). Сложность кинематического устройства зависит от типа рентгенооптической схемы. Наиболее простой рентгенооптической схемой, нашедшей широкое применение, является схема Соллера.

Рентгенооптическая схема с плоским кристаллом

В приборе Соллера (рис. 20, а) между образцом и кристаллом помещается коллиматор, представляющий собой систему параллельных пластин длиной l , расположенных друг от друга на расстоянии b . С помощью коллиматора Соллера из потока флуоресценции отбирается параллельный пучок лучей, расхожимость которого характеризуется углом

$$\delta \simeq b/l. \quad (2.12)$$

Уменьшение угла δ приводит к повышению разрешающей способности, но снижению светосилы рентгенооптической системы. Коллиматор, помещаемый перед входным окном детектора, не влияет на разрешение линий, но снижает фон от рассеянного рентгеновского излучения. Кинематическое устройство должно обеспечивать поворот кристалла на угол Θ и синхронное с ним перемещение детектора на угол 2Θ .

Рентгенооптическая схема по Соллеру использует плоские кристаллы, которые изготовить значительно легче изогнутых. Сравнительно простое кинематическое устройство позволяет применять эту схему в универсальных спектрометрах с программным управлением.

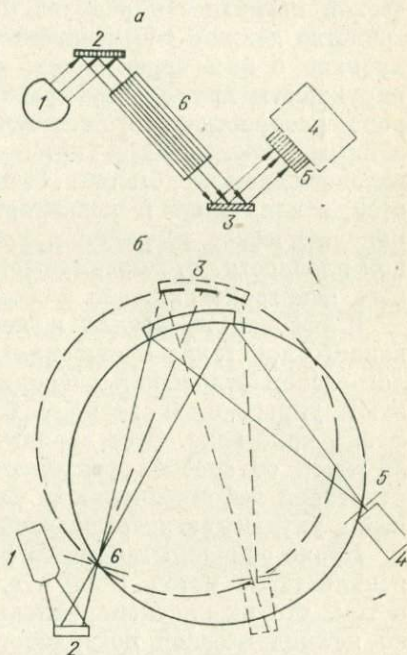


Рис. 20. Рентгенооптические схемы по Соллеру (а) и по Иоганссону (б) с линейным перемещением кристалла-анализатора.

а) 1 — рентгеновская трубка; 2 — проба; 3 — кристалл-анализатор; 4 — детектор; 5 — пластинчатая диафрагма; 6 — коллиматор Соллера. б) 1 — рентгеновская трубка; 2 — проба; 3 — кристалл-анализатор; 4 — детектор; 5, 6 — диафрагмы.

Рентгенооптические схемы с изогнутым кристаллом

Фокусировка дифрагировавшего пучка с помощью изогнутых кристаллов позволяет получить узкие спектральные линии и добиться хорошей разрешающей способности и светосилы рентгеновского спектрометра. Наиболее совершенной схемой фокусировки является схема Иоганссона (см. рис. 20, б).

Перед детектором устанавливается приемная щель, располагающаяся на одной окружности радиуса R с кристаллом, который шлифуется предварительно по цилиндрической поверхности радиуса $0,5 R$. Кинематическое устройство должно обеспечивать поворот кристалла и синхронное с ним перемещение кристалла и детектора по окружности круга фокусировки. В последние годы широко распространено кинематическое устройство с линейным перемещением кристалла. Схема с линейным перемещением кристалла обеспечивает постоянный угол отбора излучения и позволяет изготавливать компактное кинематическое устройство, расположенное в вертикальной плоскости. Это преимущество важно на многоканальных спектрометрах.

Шлифовка кристалла и последующий изгиб шлифованного кристалла представляют собой сложную в технологическом отношении операцию. Поэтому часто используют упрощенный вариант без предварительной шлифовки кристалла. Этот вариант, развитый Иоганном, отличается от способа фокусировки Иоганссона наличием некоторой дефокусировки и уширением линии, приводящей к ухудшению разрешающей способности спектрометра.

Кроме описанных методов фокусировки на отражение, используется метод Кошуа на прохождение. Суть его в том, что на плоскопараллельный кристалл, изогнутый по цилиндрической поверхности радиуса R с выпуклой стороны падает широкий пучок лучей и отражается от внутренних плоскостей кристалла, расположенных под некоторым углом к перпендикуляру, проведенному к поверхности кристаллической пластинки. Кристаллическая пластинка действует на монохроматические лучи как диафрагма, отражая из падающего широкого пучка под углом θ , сходящиеся в мнимом фокусе в более или менее острый действительный фокус. Недостатком этого

метода является сильное поглощение излучения при прохождении через кристалл и поэтому метод на прохождении пригоден только для коротковолнового диапазона длин волн.

Рентгенооптические схемы с изогнутым кристаллом используются в настоящее время в основном в многоканальных рентгеновских спектрометрах с фиксированными, либо перестраиваемыми каналами. Более подробное описание и теоретическое обоснование способов монохроматизации рентгеновских лучей можно найти в ранее изданных монографиях [18, 25].

Кристаллы-анализаторы

Гониометрические устройства рентгеновских спектрометров позволяют устанавливать кристаллы-анализаторы в диапазоне углов дифракции приблизительно от 13° до 80° . Из уравнения (2.11) следует, что для регистрации рентгеновского излучения в рабочем диапазоне длин волн от 12 до $0,5 \text{ \AA}$ необходим набор из нескольких кристаллов с различными межплоскостными расстояниями. Кристаллы, используемые в качестве монохроматоров рентгеновского излучения, должны удовлетворять многим специальным требованиям: должны давать интенсивные рефлексы в положении углов Вульфа — Брэггов; быть технологичными в изготовлении; допускать изгиб по радиусу круга фокусировки; не быть гигроскопичными. Кроме того, кристаллы не должны давать собственное флуоресцентное излучение в рабочем диапазоне длин волн, давать низкую интенсивность рефлексов в высших порядках отражения и иметь малый коэффициент термического расширения.

Природные кристаллы за редким исключением не обладают всеми перечисленными свойствами, поэтому из природных кристаллов применяется кварц и в редких случаях мусковит.

В последние годы достигнуты значительные успехи в выращивании искусственных монокристаллов с нужными свойствами для монохроматизации рентгеновских лучей (табл. 4).

Коэффициенты интегрального отражения получены для строго параллельных пучков и не могут в полной ме-

Кристаллы для монохроматизации рентгеновских лучей

Кристалл	Химическая формула	Отражающая плоскость	Межплоскостное расстояние $2d$, Å	Диапазон атомных номеров анализируемых элементов		Коэффициент интегрального отражения, 10^{-5} град
				K-серия	L-серия	
Кварц	SiO ₂	1011	6,886	15 (P) — 46 (Pd)	>40 (Zr)	15
Кварц	SiO ₂	1010	8,50	14 (Si) — 41 (Nb)	>37 (Rb)	3
LiF (фтористый литий)	LiF	220	2,848	23 (V) — 68 (Er)	>58 (Ce)	20
LiF	LiF	200	4,028	19 (K) — 58 (Ce)	>49 (In)	40
Слюда (мусковит)	KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	002	19,84	9 (F) — 27 (Co)	>26 (Fe)	2
PE (пентаэригрит)	C(CH ₂ OH) ₄	002	8,742	13 (Al) — 41 (Nb)	>37 (Rb)	14
EDDT (этилендиамин-тарtrat)	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₆	020	8,808	13 (Al) — 41 (Nb)	>35 (Br)	12
ADP (первичный кислый фосфорно-кислый аммоний)	(NH ₄)H ₂ PO ₄	101	10,64	12 (Mg) — 37 (Rb)	>33 (As)	4
КАР (кислый фталат калия)	COOH·C ₆ H ₄ ·COOK	1010	26,632	8 (O) — 23 (V)	>23 (V)	10
РАР (кислый фталат рубидия)	COOH·C ₆ H ₄ COORb	1010	26,12	8 (O) — 23 (V)	>23 (V)	15
ТIAP (кислый фталат таллия)	COOH·C ₆ H ₄ COOTl	001	25,90	9 (F) — 23 (V)	>23 (V)	20
Ge (германий)	Ge	111	6,533	13 (Al) — 41 (Nb)	>37 (Rb)	8
LS (стеарат свинца)	[CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COO] ₂ Pb	—	100	5 (B) — 12 (Mg)	>20 (Ca)	20

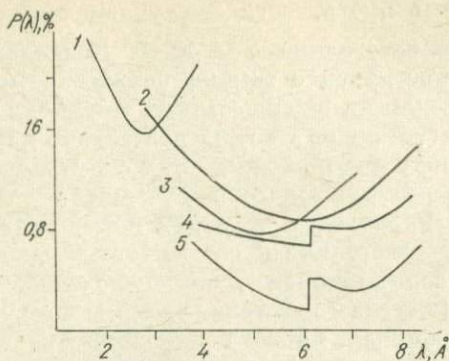


Рис. 21. Зависимость эффективности отражения кристаллов-анализаторов от длины волны.

1 — LiF; 2 — EDDT; 3 — PE; 4 — АДР с полированной поверхностью; 5 — АДР со шлифованной поверхностью.

ре служить характеристикой, отражающей способности мозаичных кристаллов, работающих в широких расходящихся пучках. В работе [41] предложено использовать эффективность отражения $t_h(\lambda)$, определяемое выражением

$$t_h(\lambda) = \frac{\int_s I_2 ds}{\int_{s'} I_1 ds'}, \quad (2.13)$$

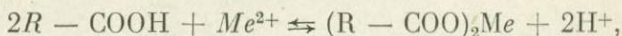
где I_1 — интенсивность лучей, падающих на элемент поверхности кристалла ds ; I_2 — интенсивность лучей, отраженных элементом поверхности ds ; s' — облучаемая площадь поверхности кристалла; s — площадь поверхности кристалла, отражающая рентгеновские лучи.

Величина $t_h(\lambda)$ позволяет определить, какая доля числа квантов монохроматического излучения, направленных на кристалл, будет после отражения зарегистрирована детектором. Эффективность отражения зависит от характера обработки поверхности и других технологических особенностей изготовления кристаллов. Для кристаллов АДР со шлифованной и полированной поверхностью эффективность отражения отличается почти в 2 раза (рис. 21).

При проведении рентгеноспектрального анализа на легкие элементы с атомными номерами $Z \leq 11$ (Na) необходимые для выделения аналитической линии анализа

торы должны иметь, согласно уравнению (2.11), межплоскостные расстояния $d \geq 40 \text{ \AA}$. Поскольку подходящих монокристаллов с такими большими межплоскостными расстояниями не существует, то используют псевдокристаллы, состоящие из последовательно нанесенных на твердую основу мономолекулярных слоев жирных кислот. Отражение рентгеновского излучения в таких псевдокристаллах происходит от рядов ионов металла, а межплоскостное расстояние d соответствует удвоенной длине молекулы соли жирной длинноцепочечной кислоты.

Псевдокристаллы изготавливаются методом Лэнгмюра — Блоджетт: жирная кислота наносится вначале на поверхность водного раствора, содержащего двухвалентные ионы металла (Ca^{++} , Ba^{++} , Pb^{2+} и т. п.), с которыми она вступает в реакцию двойного обмена:



образуя нерастворимую соль, которая наносится в виде мономолекулярных слоев на твердую основу, представляющую собой пластинку слюды или полированного стекла. Перенос производится с помощью механизма, осуществляющего возвратно-поступательное движение твердой основы перпендикулярно поверхности раствора, на которой находится конденсированный монослой.

Полученный таким путем псевдокристалл состоит из ориентированных монослоев молекул соли жирной кислоты. Рабочие характеристики монохроматора определяются атомным весом иона металла, количеством атомов углерода в межплоскостном пространстве и регулярностью структуры. Межплоскостное расстояние будет увеличиваться с возрастанием молекулярного веса жирной кислоты.

Наиболее часто используется в различных рентгеноспектральных приборах псевдокристалл стеарата свинца *LS*.

Одно из основных требований к кристаллу-монохроматору — отсутствие собственного флуоресцентного излучения в рабочем диапазоне длин волн [77]. Интенсивность флуоресцентного излучения кристалла-монохроматора можно представить выражением

$$I_f = C_\Phi C_B \frac{\omega_q^\Phi \omega_q^B \mu_B^\Phi F(\mu_\lambda, \mu_B)}{\sin \varphi (\mu_B^{\text{кр}} + \mu_\Phi^{\text{кр}})}, \quad (2.14)$$

где C_{Φ} , ω_q^{Φ} , $\mu_{\Phi}^{кр}$ — соответственно концентрация, выход флуоресценции и коэффициент поглощения для флуоресцирующего элемента в кристалл-анализаторе. Индекс В относится к возбуждающему элементу.

Подставляя формулу для $F(\mu_{\lambda}, \mu_B)$ и используя эффективную длину волны λ для излучения трубки, после преобразований можно получить

$$I_f \sim \frac{\omega_q^B \mu_B^{\Phi}}{\mu_{\lambda}^{кр} + \mu_B^{кр}}. \quad (2.15)$$

Таким образом, интенсивность флуоресценции кристалла определяется в основном соотношением выхода флуоресценции и коэффициентов поглощения возбуждающего элемента. Флуоресценция кристаллов-анализаторов во многих случаях вносит основной вклад в рентгеновский фон, на котором регистрируется аналитическая линия. На рис. 22 представлены результаты экспериментального исследования [60] флуоресцентной составляющей фона для кристалла АДР в спектрометре VRA-2. Интенсивность фона I_{Φ} регистрировалась от образцов кремния и тетрабората лития, характеристическое излучение которых не вызывает флуоресценцию фосфора в АДР и от образцов серы, углекислого кальция и окиси титана, вторичный спектр которых возбуждает K-серии излучения фосфора. Излучение регистрировалось проточным пропорциональным счетчиком в режиме амплитудного анализатора. Эти результаты показывают, что флуоресцентная составляющая фона для кристалла АДР более чем на порядок превосходит по своей величине сумму интенсивностей всех остальных компонентов фона.

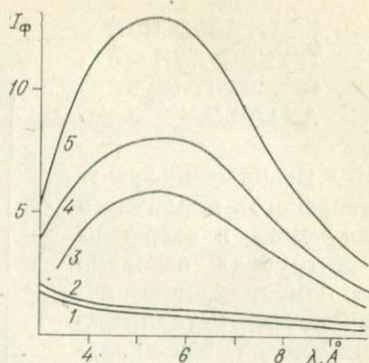


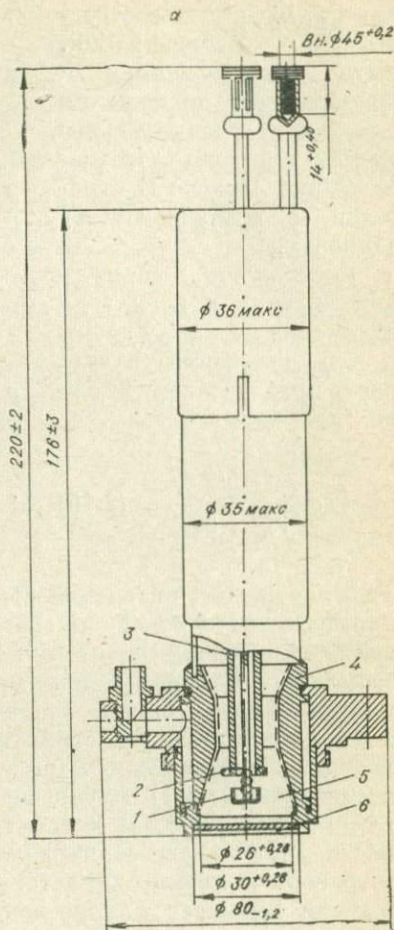
Рис. 22. Зависимость интенсивности рентгеновского фона кристалл-анализатора АДР от длины волны.

1 — $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 2 — Si; 3 — S; 4 — CaCO_3 ; 5 — TiO_2 .

РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРУБКИ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Возбуждение рентгеновского первичного излучения в современных трубках основано на бомбардировке поверхности металлических анодов электронами. Источником электронов служит вольфрамовая нить, накал которой обеспечивается электрическим питанием от специального трансформатора. Испускаемые накаленной нитью электроны ускоряются электрическим полем, созданным за счет подачи постоянного потенциала от высоковольтного генератора. Существуют два способа подключения высоковольтного питания рентгеновской трубки, отличающиеся полярностью ускоряющего потенциала на электродах. Наиболее распространенным является способ, при котором высокий отрицательный потенциал подается на нить накаливания, а анод заземляется. Конструктивно этот вариант позволяет более просто решить проблему электрической безопасности трубки при охлаждении анода проточной водой.

По схеме (рис. 23, а) построены широко распространенные трубки для спектрального флуоресцентного анализа БХВ-7 и БХВ-9 [47]. На рис. 23, б приведена схема трубки с плоским анодом и боковым окном. По такой схе-



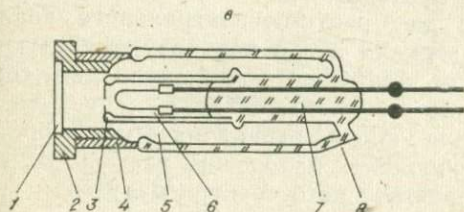
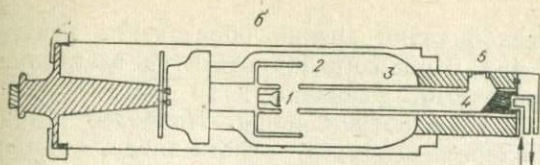


Рис. 23. Схемы рентгеновских трубок с кольцевым анодом и торцевым окном (а), с плоским анодом и боковым окном (б), с анодом прострельного типа (в).

а: 1 — фокусирующий ишибиевый колпачок; 2 — фокусирующая втулка; 3 — ножка спирали; 4 — цилиндрический корпус; 5 — вольфрамовая спираль; 6 — бериллиевое окно. б: 1 — нить накала; 2 — фокусирующий колпачок; 3 — фокусирующая трубка; 4 — анод; 5 — окно. в: 1 — бериллиевое окно с анодным покрытием; 2 — медная втулка-держатель окна; 3 — сетка фокусирующего электрода; 4 — коваровый стакан; 5 — фокусирующий электрод; 6 — катод; 7 — ножка катодного узла; 8 — корпус трубки.

ме построены трубки FS-60, которые устанавливаются в распространенных в нашей стране спектрометрах VRA-2. Характерная особенность трубок такого типа — наличие защитного кожуха, представляющего с трубкой единое целое. Кожух выполняет функции обеспечения электрической и радиационной безопасности. Внутренний объем кожуха заполняется трансформаторным маслом, к которому предъявляются высокие требования в отношении чистоты, влажности и пробивного напряжения. По современным нормам (ГОСТ 952—56) электрическая прочность трансформаторного масла в кожухе должна быть не ниже 30 кВ на 2,5 мм при испытании на стандартном разряднике. Металлические части трубки, соприкасающиеся с маслом, не должны нагреваться выше 150°C во избежание разложения масла.

С энергетической точки зрения образование рентгеновских лучей при бомбардировке вещества электронами — процесс побочный. Основная доля энергии электронов расходуется на нагрев анода. Наиболее интенсивно тепло выделяется в фокусе — части анода, которая бомбардируется прямым пучком электронов. Нагревание приводит к разрушению и распылению материала анода в фокусе. Поэтому существует сравнительно небольшой выбор материалов, пригодных для изготовления зеркала анода. В трубках для рентгеноспектрального анализа для изготовления зеркала анода используют следующие металлы: хром, медь, молибден, родий, палладий, серебро, вольфрам, рений и золото.

Выбор материала анода ограничивается необходимостью избегать возможных наложений рассеянных пробой линий характеристического спектра излучения трубки на линии анализируемых элементов. Хром, родий, палладий, серебро, рений и золото обычно наносят электролитическим способом на массивную медную основу. Толщина покрытия составляет около 0,03 мм.

С инженерной точки зрения рентгеновская трубка — прежде всего тепловой прибор. Поэтому при конструировании мощных рентгеновских трубок решению проблемы принудительного охлаждения уделяется первостепенное внимание. За счет теплового излучения анода и катода происходит разогрев стеклянного баллона трубки, поэтому поверхность баллона делается достаточно большой и принимаются меры его эффективного охлаждения. Расход воды на охлаждение рентгеновских трубок составляет около 6 л/мин.

В спектрометрах с энергетической дисперсией в качестве источников возбуждения прежде использовались в основном радиоактивные изотопы. В последние годы широкое применение в таких приборах получили маломощные портативные рентгеновские трубки (см. рис. 23, в).

Распространение таких трубок обусловлено тем, что интенсивность излучения трубки мощностью всего один ватт на 7—8 порядков превосходит интенсивность изотопа активностью 20 мкКюри. Спектральный состав трубок может выбираться аналитиком в широком диапазоне. Излучающий слой анода в портативных трубках наносят тонким слоем на внутреннюю поверхность бериллиевого окна [1]. Такие аноды называют анодами прострельного

Характеристика портативных рентгеновских трубок

Характеристика	0,001БХ-3	0,0005БХ-3	0,005БХ-1
Количество анодов	1	1	5
Материал анода	Cu или Ge	Ti или Al	Fe, Cu, Ge, Mo, Ag
Длина, мм	125	125	190
Диаметр, мм	22	22	56
Вес, г	40	15	550
Анодное напряжение, кВ	25	8	50
Максимальный ток, мкА	50	100	200
Интегральная интенсивность квант/с	10^{10}	10^9	10^{12}
Диаметр фокусного пятна, мм	5	3	2

типа. Необходимую толщину излучающего слоя рассчитывают по формулам пробега электронов, например, по формуле (1.49). Малая рассеиваемая на аноде мощность позволяет не охлаждать такие трубки проточной водой, что значительно упрощает их эксплуатацию. В некоторых трубках делается два или несколько анодов из разных металлов, что облегчает оптимальный выбор первичного излучения. Основные характеристики портативных трубок отечественного производства приведены в табл. 5. Высокостабильный блок питания портативных трубок может быть выполнен в автономном варианте. Вес блока питания обычно не превышает 6 кг, что обеспечивает возможность применения маломощных трубок в переносной рентгеноспектральной аппаратуре.

Спектральный состав излучения рентгеновских трубок

Для приближенных расчетов спектрального распределения интенсивности тормозного компонента излучения трубки можно использовать формулу Крамерса или уточненную формулу (1.21). Естественно, эти формулы не могут учесть влияния на интенсивность многих факторов, связанных с конструктивными особенностями того или иного типа трубки. Поэтому для трубок, широко исполь-

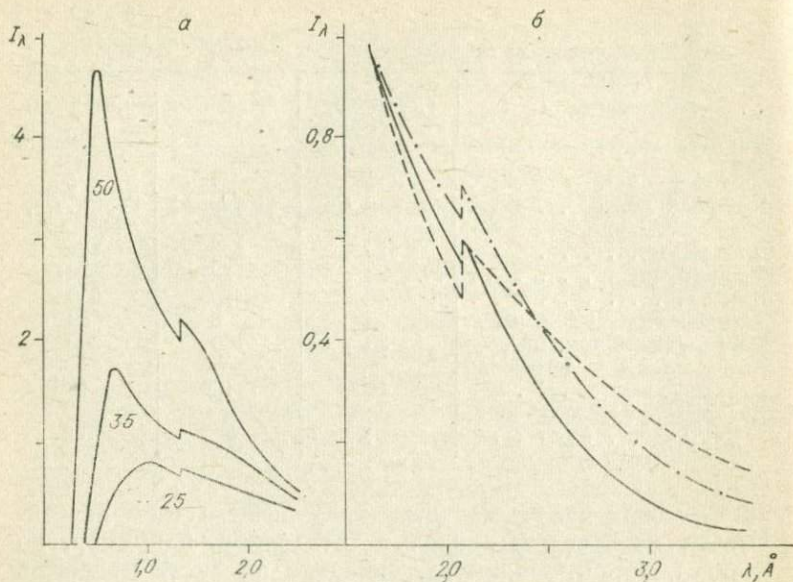


Рис. 24. Спектральная интенсивность тормозного излучения трубки OEG-50 с вольфрамовым анодом при $V_0 = 25, 35$ и 50 кВ (а) и трубки BXV-7 с хромовым анодом при $V_0 = 20$ кВ (б).

зующихся в рентгеновских спектрометрах, проводится экспериментальное измерение функции.

Гильфричем, Бирксом и др. [152, 153] была получена функция I_λ для серийных трубок OEG-50 с вольфрамовым, молибденовым, медным и хромовым анодами и для трубки SEG-50H с родиевым анодом. Измерения проводились на спектрометре по схеме Соллера (рис. 24, а).

Для отечественных трубок BXV-7 и BXV-9 функция I_λ была снята по методике Гильфрича и Биркса Егоровым и Афониным [44]. На рис. 24, б показан график функции I_λ для длинноволнового участка непрерывного спектра трубки BXV-7 с хромовым анодом (сплошная линия — экспериментальная зависимость I_λ для излучения, прошедшего через окно трубки; штрих-пунктирная — функция I_λ , исправленная на поглощение в окне; штриховая — расчет по формуле (1.121)). Для длинноволновых участков спектра $\lambda > 2 \text{ Å}$ теория дает завышенные результаты.

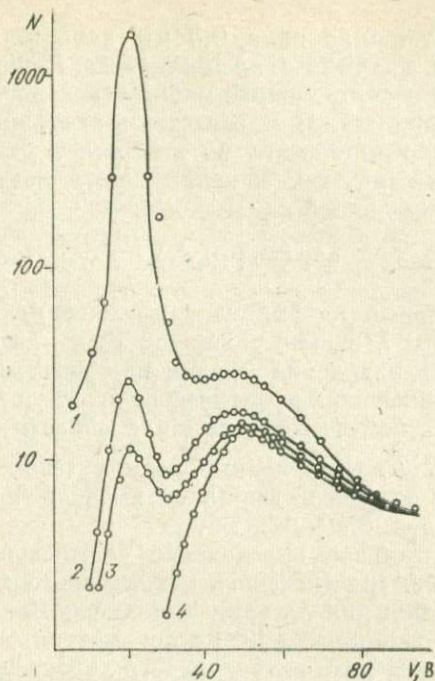


Рис. 25. Влияние фильтрации бериллиевым окном на спектр излучения трубки с алюминиевым анодом.
 1 — 0 мм; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3 мм.

Возможно, это вызвано тем, что теория не учитывает влияния микрорельефа анода и других факторов.

Для возбуждения спектров рентгеновской флуоресценции используется излучение, прошедшее сквозь бериллиевое окно трубки. Длинноволновые участки спектра излучения претерпевают сильное поглощение и отфильтровываются. Вследствие такой фильтрации спектр излучения трубки становится тем жестче, чем толще окно трубки. Амплитудные распределения импульсов проточного пропорционального счетчика СРПП-21, полученные при регистрации излучения трубки с алюминиевым анодом и со сменными окнами (рис. 25), свидетельствуют о том, что бериллиевое окно толщиной 0,1 мм отфильтровывает значительную часть фотонов с большой длиной

волны. При толщине окна 0,3 мм характеристическая составляющая излучения алюминиевого анода и прилегающие к ней участки непрерывного спектра отфильтровываются полностью. При расчетах фильтрацию излучения необходимо принимать во внимание, умножая как характеристический, так и непрерывный компонент интенсивности излучения на экспоненту

$$\exp(-\mu_{\lambda}^0 \rho_0 d_0), \quad (2.16)$$

где μ_{λ}^0 — массовый коэффициент поглощения излучения с длиной волны λ в окне толщиной d_0 и плотностью ρ_0 .

Фильтрация излучения — один из существенных факторов, ограничивающих практическое использование спектров рентгеновской флуоресценции в области длин волн больше 10—12 Å. Современные мягколучевые трубки изготавливаются с окнами из бериллия высокой чистоты толщиной не более 0,1—0,2 мм.

Экспериментальное определение соотношения интенсивностей характеристического и тормозного компонента излучения трубок для *K*-серии выполнено Павлинским и Лосевым [70], Смирновым [88] и др. Афониным, Лосевым и др. [9] показано, что интенсивность характеристического *L*-компонента излучения анодов из элементов с большими атомными номерами по величине приблизительно равна интенсивности тормозного компонента.

Оптимальный вариант заземления электродов рентгеновской трубки

Уже указывалось, что с точки зрения обеспечения электрической безопасности наиболее удобны трубки с заземленной анодной частью. Развитие рентгеноспектрального анализа в длинноволновой области вторичного спектра в последние годы заставило пересмотреть вопрос об оптимальном варианте заземления электродов трубки.

Рентгеновская трубка — сложный электровакуумный прибор, при работе которого возникает множество побочных электронных процессов. Наиболее существенным из них является поведение потока электронов, рассеянных материалом анода. Покидая анод, рассеянные электроны попадают в межэлектродное пространство и

описывают сложные траектории, определяемые конфигурацией электрических полей в трубке.

Рассеянные электроны попадают на внутреннюю поверхность баллона и окна трубки, вызывая сильный их нагрев и появление афокального излучения. В том случае, если высокий положительный ускоряющий потенциал подан на анод, электрическое поле оказывает тормозящее действие на разлетающиеся рассеянные электроны и большинство из них возвращается на поверхность анода. Часть возвратившихся в анод электронов вновь рассеивается в межэлектродное пространство, и процесс таких «редиффузий» повторяется.

Интенсивность излучения l -линии с учетом «редиффузий» можно записать в виде

$$I'_l = \sum_0^k \int_0^{x_q^{(k)}} \varphi_k(\rho x) \exp(-\chi_l \rho x) d(\rho x), \quad (2.17)$$

где k — число «редиффузий». Поскольку после некоторого числа «редиффузий» энергия электронов станет меньше энергии возбуждения q -уровня, должно выполняться неравенство $\overline{W}^k E_0 > E_q$, где $\overline{W} = \overline{E}/E_0$; \overline{E} — средняя энергия рассеянных электронов.

Интенсивность I'_l для MoL_{α} -, AgL_{α} -и WM_{α} -линий в 1,5—2 раза выше интенсивности этих линий при отсутствии эффекта «редиффузий» [10]. Эксперимент на специальной разборной трубке, позволяющей подавать ускоряющий потенциал как на катод, так и на анод, подтвердил эти расчеты. Кроме того, выполненные с помощью термопары измерения показали, что переход к работе с заземленным катодом сопровождался резким понижением температуры корпуса и окна трубки. Тонкое окно трубки не подвергалось при заземлении катода разрушающей бомбардировке рассеянными электронами.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные и расчетные данные позволяют считать вариант с заземленным катодом оптимальным в мягколучевых рентгеновских трубках. Охлаждение анода в этом варианте осуществляется дистиллированной водой или маслом, циркулирующими в замкнутой системе, охлаждаемой специальным радиатором.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СОВРЕМЕННЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

Главной тенденцией развития рентгеноспектральной аппаратуры за последние годы было создание автоматических спектрометров. В современных приборах полностью автоматизирован процесс измерения интенсивностей аналитических линий и процесс вычисления концентраций элементов по измеренным интенсивностям. Практически все спектрометры комплектуются ЭВМ, с которыми осуществляется двухсторонняя связь рентгеновской установки. Широкое применение получают специализированные миникомпьютеры, которые являются неотъемлемой частью структурной схемы спектрометра.

При всем многообразии типов рентгеновских флуоресцентных спектрометров их можно разделить на три основных группы: универсальные спектрометры со сканирующим спектрометрическим каналом, многоканальные спектрометры (квантометры) с фиксированными каналами и спектрометры с энергетической дисперсией.

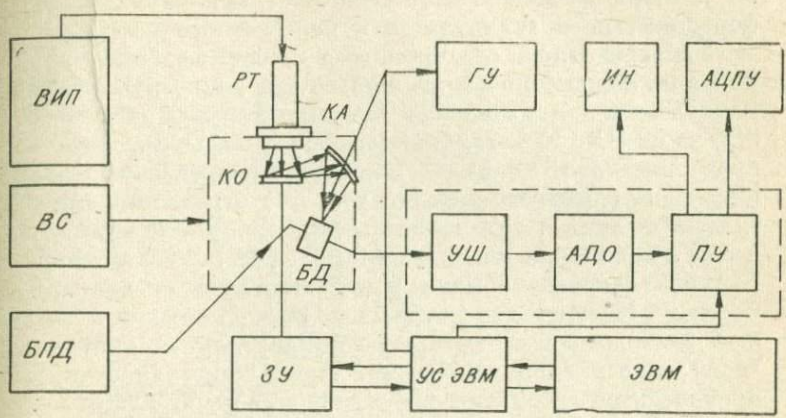
Спектрометры с волновой дисперсией (кристалл-дифракционные)

Структурная схема флуоресцентных спектрометров с волновой дисперсией представлена на рис. 26,а. Рентгеновская трубка мощностью до 3 кВт в таких спектрометрах питается от высоковольтного источника питания, обеспечивающего стабилизацию по току и напряжению в течение длительного времени с точностью не хуже $\pm 0,1\%$. Камера образцов и спектрометрические каналы вакуумируются до 10^{-2} рт. ст. с помощью вакуумной системы, управляемой автоматически.

Загрузочное устройство обеспечивает автоматическую смену анализируемых образцов. Устройства емкостью более 12 образцов выполняются в виде дополнительного блока. Наличие такого блока позволяет выполнять экспрессный анализ без вмешательства оператора в течение длительного времени.

Спектрометрический канал включает в себя кристалл-анализатор, блок детектора, состоящий из газового пропорционального или сцинтилляционного детектора и пред-

а



б

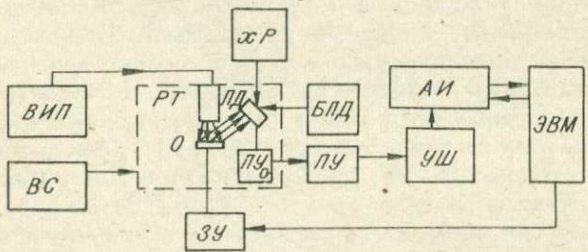


Рис. 26. Структурные схемы спектрометров с волновой дисперсией (а) и с энергетической дисперсией (б).

а) КО — камера образцов; РТ — рентгеновская трубка; КА — кристалл-анализатор; ВИП — высоковольтный источник питания трубки; ВС — вакуумная система; БД — блок детектора; БПД — блок питания детектора; ЗУ — загрузочное устройство; ГУ — гониометрическое устройство; УШ — усилитель широкополосный; АДО — амплитудный дифференциальный дискриминатор; ПУ — пересчетное устройство, ИН — интенсивметр; АЦПУ — автоматическое цифropечатающее устройство; ЭВМ — электронная вычислительная машина; УСЭВМ — устройство связи с ЭВМ. б) РТ — маломощная рентгеновская трубка; ВИП — высоковольтный источник питания трубки; ВС — вакуумная система; О — образец; ЗУ — загрузочное устройство; ПД — полупроводниковый детектор; ХР — хладореагент; ПУ₀ — охлаждаемая часть предусилителя; ПУ — предусилитель; УШ — усилитель широкополосный; АИ — многоканальный анализатор импульсов; ЭВМ — встроенный миникомпьютер.

варительного усилителя с коэффициентом усиления до $50 \div 100$; широкополосного усилителя; амплитудного дифференциального анализатора и пересчетного устройства.

Универсальные спектрометры имеют не более двух каналов, каждый из которых позволяет проводить анализ на элементы в диапазоне атомных номеров обычно от 9(F) до 92 (U). Кристалл-анализатор устанавливается по предварительно заданной программе последовательно в положения, соответствующие условию отражения аналитических линий. Установка осуществляется автоматически с точностью не хуже $\pm 0,001^\circ$ (2 θ). В таких приборах используется обычно рентгенооптическая схема по Соллеру. Имеются две диафрагмы Соллера с малой и большой расходимостью, которые устанавливаются автоматически по заданной программе. Смена кристаллов также производится автоматически в зависимости от длины волны регистрируемого излучения. Число сменяемых по программе кристаллов доходит до шести.

В многоканальных спектрометрах (квантометрах) применяются упрощенные малогабаритные спектрометрические каналы, лишённые кинематики. Число одновременно устанавливаемых каналов может достигать 24. В квантометрах КФР-11, КФР-17, КФР-18 и СРМ-1 спектрометрические каналы по схеме Иоганна допускают перестройку в диапазоне углов θ $12 \div 43^\circ$, каналы по схеме Соллера $0-60^\circ$, каналы по схеме Кошуа могут перестраиваться в диапазоне $0-25^\circ$. Наиболее распространенный тип каналов — каналы по схеме Иоганссона с жесткой настройкой в заводских условиях.

Универсальные спектрометры позволяют проводить последовательный анализ на предельно широкий круг элементов. Большое их достоинство — возможность измерения фона рядом с линией при значениях углов дифракции, предварительно выбранных и внесенных в программу автоматической работы прибора. Такие приборы эффективны при анализе большого числа проб на сравнительно небольшое число элементов, номенклатура которых варьируется в широких пределах.

Для анализа пробы одновременно на много элементов эффективны многоканальные спектрометры (квантометры). Набор определяемых элементов при работе на квантометре должен быть достаточно постоянным, так как перестройка каналов отнимает довольно много времени.

Если прибор имеет каналы с жесткой настройкой, необходимо иметь в дополнительном комплекте сменные каналы на элементы, анализ которых нужен в лаборатории. Производительность квантометров в зависимости от сложности предварительной подготовки может достигать порядка 300 тыс. проб в год до 24 элементов в каждой пробе. Обеспечение высокой производительности может быть достигнуто только при сочленении квантометра с ЭВМ. При определении на квантометрах совокупности породообразующих элементов производительность анализа во многом определяется наличием автоматической системы предварительной гомогенизации образцов.

Спектрометры с энергетической дисперсией

Создание полупроводниковых детекторов высоко разрешения позволило разработать рентгеновские спектрометры, выделение аналитических линий в которых основано на амплитудном анализе электрических импульсов, вызванных действием квантов рентгеновского излучения на детектор. Амплитуда импульсов при этом однозначно связана с энергией рентгеновских квантов. Отсутствие кристаллов-анализаторов в таких спектрометрах существенно упрощает их конструкцию и повышает на несколько порядков эффективность регистрации, что позволяет в качестве источника возбуждения использовать портативные трубки с малогабаритным источником питания.

Одно из решающих преимуществ спектрометров с энергетической дисперсией — возможность проводить определение практически всех элементов в пробе одновременно. Современные спектрометры на базе полупроводниковых детекторов позволяют проводить автоматическое определение содержаний до 82 элементов одновременно в диапазоне атомных номеров от 9 (F) до 92 (U) в течение 5—10 мин. Структурная схема рентгеновских флуоресцентных спектрометров с энергетической дисперсией показана на рис. 26, б. Полупроводниковый детектор охлаждается до рабочей температуры 77—85 К с помощью жидкого азота. Вместе с детектором в общем криостате охлаждается головной каскад зарядочувствительного предусилителя

Основные характеристики рентгеновских флуорес

Универсальные спектрометры с програм					
Марка спектрометра	Фирма	Страна	Число каналов	Тип рентгенооптической схемы	Тип основных кристаллов
VRA-2	Carl Zeiss Jena	ГДР	2	Соллер	LiF, PE, ADP, KAP
PW-1450 Geigerflex	Philips	Голландия	1	»	LiF, PE, RAP
3064M2	Rigaku Denki	Япония	1	»	LiF, PE, RAP
JSX-60S ₄	Jeol	»	1	»	LiF, PE, RAP
SRS	Siemens	ФРГ	1	»	LiF, PE, RAP

Многоканальные спектро

КРФ-11, 17 и 18	НПО «Буревестник»	СССР	12	Иогани, Кошуа, Соллер	SiO ₂ , Ge, ADP
CPM-1	»	»	16	То же	LiF, SiO ₂ , Ge, ADP, KAP
ARL 72000	ARL	Франция	24	Иоганссон	LiF, EDDT, RAP
Simultix	Rigaku Denki	Япония	24	»	LiF, EDDT, RAP
PW 1270/30	Philips	Голландия	16	Соллер	LiF, EDDT, RAP
MRS-3	Siemens	ФРГ	17	Иоганссон	LiF, EDDT, RAP

Таблица 6

центных спектрометров с волновой дисперсией

мным управлением					
Максимальное напряжение, кВ	Максимальный ток, мА	Число загружаемых образцов	Диапазон определяемых элементов	Ориентировочный предел обнаружения, %	Наличие компьютера
60	70	5×2	12—92	10 ⁻³	Возможно, с ЭВМ
100	80	12 или 60	9—92	10 ⁻⁴	Отдельный модуль в дополнительном комплекте
100	80	6	9—92	10 ⁻⁴	Отдельный модуль
100	80	6	9—92	10 ⁻⁴	» »
100	80	6	9—92	10 ⁻⁴	» »

метры (квантометры)					
70	100	12	12—92	10 ⁻³	M-6000 АСВТ-М в дополнительном комплекте
70	100	12	11—92	10 ⁻⁴	То же
60	80	12 или 160	9—92	10 ⁻⁴	Блок в дополнительном комплекте.
60	80	12 или более	9—92	10 ⁻⁴	Отдельный модуль
60	80	9 или 160	9—92	10 ⁻⁴	» »
60	80	12	9—92	10 ⁻⁴	» »

Основные характеристики спектрометров

Марка спектрометра	Фирма	Страна	Тип детектора	Источник возбуждения
СРП-1	ЛНПО «Буревестник»	СССР	Ge	Радиоактивные изотопы
TEFA-6100	Ortec	США	Si(Li)	Портативная трубка 50 кВ, 200 мкА
PGT-500	Princeton Gamma Tech	»	Si(Li)	Портативная трубка
NS-850	Nortern scientific, Inc.	»	Si(Li)	Портативная трубка
KeveX 810	KeveX	»	Si(Li)	Вторичный излучатель, возбуждаемый излучением трубки мощностью до 3 кВт

на полевом транзисторе. Транзистор охлаждается до температуры 120—140 К.

Усиленные широкополосным усилителем импульсы подаются на типовой многоканальный амплитудный анализатор, имеющий обычно около 1000 каналов. Визуально амплитудное распределение импульсов наблюдается на экране дисплея, который иногда выполняется в цветном варианте. Расшифровка спектра импульсов и обработка всей информации осуществляется автоматически микрокомпьютером, встроенным в блок управления спектрометром. Помимо учета влияния химсостава на интенсивность линий компьютер вносит математические поправки на влияние возможных наложений линий спектра пробы. Без поправок на наложения в методе энергетической дисперсии многоэлементный анализ проб сложного химического состава практически невозможен.

К недостаткам спектрометров с полупроводниковыми детекторами следует отнести наличие криостата и все еще

с энергетической дисперсией

Число одновременно определяемых элементов	Число энергетических разностей	Диапазон определяемых элементов	Ориентировочный предел обнаружения	Наличие компьютера
70	1	25 (Mn) — 92 (U)	$5 \cdot 10^{-3}$	Возможно, сочленение с ЭВМ
82	24	9 (F) — 92 (U)	10^{-3}	Встроенный микрокомпьютер
82	18	9 (F) — 92 (U)	10^{-3}	Встроенный микрокомпьютер
82	40	9 (F) — 92 (U)	10^{-3}	» »
82		9 (F) — 92 (U)	до 10^{-4}	» »

недостаточную разрешающую способность. Необходимость охлаждения жидким азотом затрудняет возможность использования этих приборов для анализа минерального вещества в полевых условиях. Недостаток разрешающей способности приводит к тому, что по пределу обнаружения эти приборы примерно на порядок уступают спектрометрам с волновой дисперсией.

Основные характеристики рентгеновских флуоресцентных спектрометров отечественного и зарубежного производства систематизированы в табл. 6 и 7. Данные по пределу обнаружения следует воспринимать как грубо ориентировочные, поскольку до сих пор отсутствует единая методология измерения этого важного параметра. Подробные сведения по рентгенорадиометрическим спектрометрам на базе дифференциальных фильтров и дифференциальных детекторов можно найти в монографии Р. И. Плотникова и Г. А. Пшеничнова [75].

МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Интенсивность спектра рентгеновской флуоресценции пропорциональна числу атомов возбуждаемого элемента и его концентрации в образце. Но даже при одинаковой концентрации, интенсивность аналитической линии элемента A может быть разной в различных образцах. На интенсивность спектра анализируемого элемента A влияет та среда, та матрица, которая его окружает. Под матрицей мы будем понимать совокупность всех элементов, составляющих образец, включая и анализируемый элемент A .

На интенсивность аналитической линии влияет химический состав и физическое состояние компонентов матрицы. Это влияние в дальнейшем для краткости будем называть матричными эффектами. К основным матричным эффектам относятся следующие:

1. Поглощение первичного и вторичного излучения.
2. Возбуждение аналитической линии излучением элементов матрицы и фотоэлектронами.
3. Влияние гетерогенности, связанное с фазовым и гранулометрическим составом матрицы.
4. Влияние химической связи на положение максимума аналитической линии.
5. Влияние химического состава матрицы на интенсивность рентгеновского фона, на котором регистрируется аналитическая линия.

Как правило, матричные эффекты взаимосвязаны, и разделить их можно лишь условно для удобства разработки способов их устранения или учета.

ПОГЛОЩЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОМ ОБРАЗЦА

Излучение рентгеновской трубки ослабляется при проникновении в образец. Ослабление первичного пучка фотонов с длиной волны λ в образце характеризуется массовым коэффициентом ослабления

$$\mu_{\lambda} = \sum_{j=1}^n \mu_{\lambda}^j C_j, \quad (3.1)$$

где n — число элементов, составляющих образец; μ_{λ}^j — коэффициент поглощения j -элемента для излучения с длиной волны λ .

Вторичное излучение ослабляется на пути выхода к поверхности образца. Ослабление вторичного потока фотонов с длиной волны λ_i характеризуется массовым коэффициентом ослабления

$$\mu_i = \sum_{j=1}^n \mu_i^j C_j, \quad (3.2)$$

где μ_i^j — коэффициент поглощения i -линии в j -элементе, который присутствует в пробе в концентрации C_j .

Результат действия обоих матричных эффектов на интенсивность аналитической линии при возбуждении тормозным и характеристическим излучением трубки удобно характеризовать параметром

$$F(\mu_{\lambda}, \mu_l, \mu_i) = F(\mu_{\lambda}, \mu_i) + F(\mu_l, \mu_i), \quad (3.3)$$

где $F(\mu_{\lambda}, \mu_i)$ и $F(\mu_l, \mu_i)$ определены в выражении (1.128).

Вычисление параметра $F(\mu_l, \mu_i)$ не представляет трудности, вычисление же параметра $F(\mu_{\lambda}, \mu_i)$ — достаточно трудная задача. Поскольку функция μ_{λ} для матрицы сложного состава не является в общем случае непрерывной на отрезке $[\lambda_0, \lambda_q^A]$ то интеграл (1.127) следует представить суммой интегралов

$$F(\mu_{\lambda}, \mu_i) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{q1}} P(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_{q1}}^{\lambda_{q2}} P(\lambda) d\lambda + \dots + \int_{\lambda_{q(A-1)}}^{\lambda_q^A} P(\lambda) d\lambda. \quad (3.4)$$

Число интегралов в выражении (3.4) будет равно числу элементов в пробе, имеющих скачки поглощения с коротковолновой стороны от длины волны q -края поглощения определяемого элемента A .

ИНТЕНСИВНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ, ВОЗБУЖДЕННАЯ ИЗЛУЧЕНИЕМ МАТРИЦЫ

Рентгеновская флуоресценция будет возникать не только за счет возбуждения потоком квантов, излучаемых рентгеновской трубкой, но и за счет возбуждения теми квантами вторичного излучения элементов матрицы, энергия которых превосходит энергию возбуждения аналитической линии. Тогда интенсивность i -линии рентгеновской флуоресценции можно представить суммой

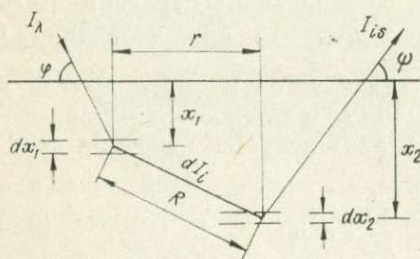


Рис. 27. Схема к расчету эффекта матричного возбуждения.

$$I_i = I_{ip} + I_{is}, \quad (3.5)$$

где I_{is} — интенсивность флуоресцентного спектра, возбужденного излучением матрицы.

Введем обозначение

$$\gamma = I_{is}/I_{ip}, \quad (3.6)$$

Тогда выражение (3.5) можно записать в виде

$$I_i = I_{ip}(1 + \gamma). \quad (3.7)$$

Найдем выражение для γ .

Согласно схеме (рис. 27), интенсивность потока флуоресценции, возбужденную излучением j -линии элемента B , можно найти из выражения

$$I_{is}^{jB} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^B} \int_{x_1=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \int_{x_2=0}^{\infty} I_{\lambda} \exp(-\mu_{\lambda}^0 \rho_0 d_0) \exp(-\mu_{\lambda} x_1 / \sin \varphi) \times \\ \times (1/4\pi R^2) C_{BPj} W_{B\tau_{\lambda}}^B dx_1 d\lambda \exp(-\mu_i R) \times \\ \times 2\pi R dr C_{iPj} W_{A\tau_j}^A \exp(-\mu_i x_2 / \sin \psi) dx_2. \quad (3.8)$$

Полагая $\tau_\lambda^B \simeq \mu_\lambda^B$, $\tau_j^A \simeq \mu_j^A$ и интегрируя по x_1 , r и x_2 , получим

$$I_{is}^{jB} = 0,5C_{APi}W_{AC}W_{BPj}W_B\tau_j^A\Phi(\mu_\lambda, \mu_j, \mu_i), \quad (3.9)$$

где

$$\Phi(\mu_\lambda, \mu_j, \mu_i) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^B} \frac{I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \mu_\lambda^B L_\lambda d\lambda}{\mu_\lambda / \sin \varphi + \mu_j / \sin \psi}, \quad (3.10)$$

$$L_\lambda = \frac{\sin \varphi}{\mu_\lambda} \ln \left(1 + \frac{\mu_\lambda}{\mu_j \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{\mu_i} \ln \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_j \sin \psi} \right). \quad (3.11)$$

При возбуждении полихроматическим спектром

$$\begin{aligned} \Phi(\mu_\lambda, \mu_l, \mu_j, \mu_i) = & \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^B} \frac{I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \mu_\lambda^B L_\lambda d\lambda}{\mu_\lambda / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi} + \\ & + \sum_{l=1}^n \frac{p_l I_l \exp(-\mu_l^0 \rho_0 d_0) \mu_l^B L_l}{\mu_l / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

где

$$L_l = \frac{\sin \varphi}{\mu_l} \ln \left(1 + \frac{\mu_l}{\mu_j \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{\mu_i} \ln \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_j \sin \psi} \right). \quad (3.13)$$

Взяв отношение интенсивности i -линии элемента A , возбужденной излучением матрицы, к интенсивности этой линии, возбужденной излучением трубки, получим

$$\gamma_A^{jB} = 0,5C_{BPi}W_{B}W_B\tau_j^B \frac{\Phi(\mu_\lambda, \mu_l, \mu_j, \mu_i)}{F(\mu_\lambda, \mu_l, \mu_i)}. \quad (3.14)$$

Величина γ_A найдется суммированием по всем линиям всех элементов матрицы, т. е.

$$\gamma_A = \sum_B \sum_j \gamma_A^{jB}. \quad (3.15)$$

Естественно, что при $\lambda_j \geq \lambda_q^A$ величина $\gamma_A^{jB} = 0$. Рассмотрим влияние некоторых факторов на величину γ . Для примера возьмем результаты расчетов величины γ по формуле

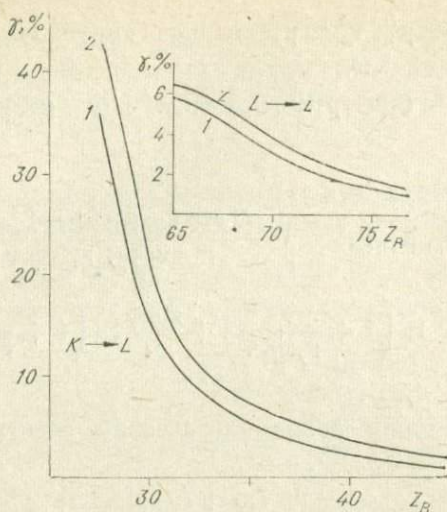


Рис. 28. Зависимость интенсивности матричного возбуждения $\text{BaL}_{\alpha 1}$ — линии от атомного номера возбуждающего элемента. 1 и 2 расчетные кривые для $V_0 = 30$ и 50 кВ соответственно. $\varphi = \psi = 60^\circ$, $d_0 = 0,3$ мм.

(3.15) для $\text{LaL}_{\alpha 1}$ -линии в бинарных образцах, состоящих из 1% лантана и 99% довозбуждающего элемента.

Интенсивность матричного возбуждения может достигать в отдельных случаях более 40% по сравнению с возбуждением излучением трубки (рис. 28). Сравнивая величины γ , возникшие за счет элементов, испускающих примерно одинаковые длины волн, но относящиеся соответственно к K - и L -сериям (например, за счет K -флуоресценции 33 (As) и L -флуоресценции 77 (Ir) и т. д.), можно сделать заключение, что эффект $K \rightarrow L$ матричного возбуждения приблизительно на порядок сильнее эффекта $L \rightarrow L$ возбуждения. Расчеты показывают, что величина γ зависит от рабочего напряжения на трубке. Эта зависимость тем сильнее, чем ближе яркие линии возбуждающего элемента к краю поглощения возбуждаемого элемента.

Величина эффекта матричного возбуждения существенно зависит как от материала анода, так и от вклада характеристического компонента рентгеновской трубки в возбуждение K -флуоресцентного излучения сопутствующего

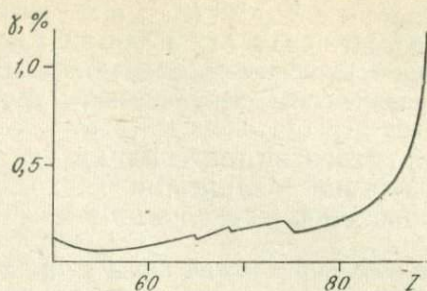


Рис. 29. Зависимость величины «самовозбуждения» от атомного номера анализируемого элемента.

щего элемента и от вклада последнего в возбуждение L -флуоресценции исследуемой линии. Например, для системы $\text{La}-\text{Co}$ при возбуждении $\text{La}L_{\alpha 1}$ -линии рентгеновской трубкой с медным анодом, величина эффекта матричного возбуждения может достигать 60%. Величина γ возрастает с увеличением угла отбора вторичного излучения. Например, при изменении угла φ от 30° до 90° и изменении угла ψ от 15° до 55° величина γ для $\text{La}L_{\alpha 1}$ -линии, обусловленная действием K -флуоресценции марганца, изменяется от 30 до 50%. При тех же вариациях углов величина матричного возбуждения, вызванная L -флуоресценцией тербия, изменяется от 5 до 7,5%.

При анализе по α -линиям L -серии приходится сталкиваться с эффектом «самовозбуждения» элемента. Этот эффект обусловлен тем, что линии самого анализируемого элемента, лежащие с коротковолновой стороны от его L_{III} края поглощения, дополнительно возбуждают L_{α} линию. На рис. 29 показаны результаты расчета эффекта самовозбуждения для элементов от 42 (Mo) до 92 (U), возбуждаемых рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом при напряжении 40 кВ.

Максимальная величина «самовозбуждения» не превышает 1,2% (см. рис. 29). Максимумы «самовозбуждения» объясняются тем, что для элементов с $Z = 56$ (Ba) и ниже в величины «самовозбуждения» вносит вклад K -флуоресцентное излучение эле-

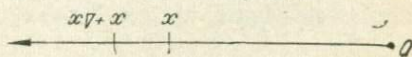


Рис. 30. Схема к моделированию длины свободного пробега фотона рентгеновского излучения.

ментов; начиная же с $Z = 88$ (Ra), в эти величины, кроме L_{γ} -линий, вносят вклад $L_{\beta 3}$, а для 92 (U) $L_{\beta 1}$ -линии. Наличие скачков «самовозбуждения» связано с характеристическим излучением рентгеновской трубки.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ОБРАЗЦА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Поступающие на рентгеновский флуоресцентный анализ геологические образцы представляют собой в большинстве случаев порошки, полученные механическим измельчением горных пород и минералов. Интенсивность аналитической линии зависит от состава и геометрических размеров каждого составляющего компонента порошка. Эффект гетерогенности трудно поддается строгому математическому учету и существенно снижает достоинства рентгеноспектрального метода. Поэтому способы оценки влияния неомогенности на результаты анализа продолжают постоянно развиваться и совершенствоваться. К настоящему времени имеется несколько теорий возбуждения рентгеновской флуоресценции в неомогенных образцах. Теории различаются в основном способами расчета ослабления первичного и вторичного рентгеновских излучений при прохождении через гетерогенную среду.

Существуют два подхода к решению этой проблемы: аналитический и численный метод Монте-Карло. Аналитический метод требует, как правило, существенных упрощений в учете распределения частиц по размеру и геометрической форме. Более общим подходом является математическое моделирование возбуждения излучения в гетерогенной среде на основе метода Монте-Карло. Этот метод имеет благоприятные перспективы развития в связи с появлением быстродействующих ЭВМ.

Моделирование процесса возбуждения рентгеновской флуоресценции методом Монте-Карло

Физические характеристики порошковых материалов носят вероятностный характер, поэтому для моделирования вероятностных закономерностей взаимодействия рентге-

новского излучения с веществом метод Монте-Карло открывает широкие возможности. Рассмотрим основные проблемы, связанные с применением этого метода к решению задачи вычисления интенсивности рентгеновской флуоресценции, возбужденной в гетерогенном образце.

Пусть в направлении оси x вылетает фотон излучения рентгеновской трубки (рис. 30). Вероятность того, что фотон испытывает первое столкновение в интервале $(x, x + \Delta x)$ будет равна $\sigma_{\Pi} \Delta x + 0(\Delta x)$, где σ_{Π} — полное сечение взаимодействия фотона с веществом.

В общем виде вероятность столкновения фотона с атомом можно представить в виде

$$\begin{aligned} P\{x < \gamma \leq x + \Delta x\} &= F(x + \Delta x) - F(x) = \\ &= [1 - F(x)] [\Delta x \sigma_{\Pi}(x) + 0(\Delta x)], \end{aligned} \quad (3.16)$$

где $F(x)$ — функция распределения случайной длины свободного пробега l , т. е. $P\{l < x\} = F(x)$; $[1 - F(x)]$ — вероятность того, что фотон достигнет точки x .

Для функции $F(x)$ можно записать уравнение

$$\frac{dF}{dx} = [1 - F(x)] \sigma_{\Pi}(x). \quad (3.17)$$

Интегрируя (3.17), найдем

$$F(x) = 1 - \exp \left[- \int_0^x \sigma_{\Pi}(s) ds \right]. \quad (3.18)$$

Интеграл в выражении (3.18) представляет собой оптическую длину интервала $(0, x)$. В однородной среде σ_{Π} не зависит от x , поэтому для такой среды

$$F(x) = 1 - \exp(-\sigma_{\Pi} x).$$

Формулу для розыгрыша длины свободного пробега l можно записать в виде

$$l = -(\ln \gamma) / \sigma_{\Pi}, \quad (3.19)$$

где γ — случайная величина, равномерно распределенная на интервале $(0, 1)$; $1/\sigma_{\Pi}$ — средняя длина пробега.

В кусочно-однородной среде интеграл для оптической длины интервала разбивается на сумму

$$\int_0^x \sigma(s) ds = \sum_{i=1}^k \sigma_i y_i = J_k, \quad (3.20)$$

где σ_i — сечение взаимодействия в i -й области; y_i — линейный размер i -й области.

Фотон испытывает столкновение в k -й области тогда, когда $J(l)$ удовлетворяет условию:

$$J_{k-1} < J(l) \leq J_{k+1}. \quad (3.21)$$

Для розыгрыша $J(l)$ имеем

$$J(l) = -\ln \gamma. \quad (3.22)$$

Тогда для розыгрыша длины свободного пробега получаем формулу

$$l = \sum_1^{k-1} y_k + (-\ln \gamma - J_k)/\sigma_k \quad (3.23)$$

при

$$J(l) = -\ln \gamma \leq J_k.$$

Моделирование длины свободного пробега в среде, имеющей случайный характер расположения однородных зерен, можно в простейшем случае разбить на следующие этапы:

- 1) разыгрывается тип фазы и размер зерна;
- 2) проверяется, покинул фотон зерно или нет. Если да, то процесс повторяется с новыми значениями размера зерна и с вновь разыгранным типом фазы. Если фотон не покинул зерно, что разыгрывается вид взаимодействия (поглощение, упругое или неупругое рассеяние) в соответствии с вероятностями каждого процесса:

$$P_{\text{погл}} = \sigma_{\text{погл}}/\sigma_{\Pi}; \quad P_{\text{рас}} = \sigma_{\text{рас}}/\sigma_{\Pi}, \quad (3.24)$$

где $\sigma_{\text{погл}}$ — сечение поглощения; $\sigma_{\text{р}}$ — сечение рассеяния;

- 3) если фотон рассеялся, то разыгрывается новое направление его движения и его энергия. Далее процесс расчета повторяется для рассеянного фотона.

Разыграв достаточное количество историй фотонов, можно решить достаточно сложные задачи, связанные с прохождением фотонов через вещество. Алгоритм, основанный на подобном рассмотрении процесса, применяется, например, при расчетах закономерностей прохождения пучка гамма-квантов и нейтронов в неоднородных средах со сложной конфигурацией поверхности.

При выборе схемы расчета потока рентгеновского излучения разумно сделать некоторые упрощения, сокращаю-

щие машинное время. Основным видом взаимодействия рентгеновских лучей в диапазоне длин волн, наиболее часто используемом при анализе, — это фотоэффект. Сечение рассеяния для рабочего диапазона длин волн, как правило, пренебрежимо мало. Поэтому можно приближенно полагать полное сечение взаимодействия равным сечению фотоэффекта. Это приближение освобождает от необходимости разыгрывать вид взаимодействия и историю фотона после рассеяния.

Для расчета потока флуоресцентного излучения от толстого образца средо можно считать полубесконечной, и интегрирование вести лишь до глубины насыщенного слоя. Это позволяет не учитывать некоторую часть историй, на розыгрыш которой расходуется значительное время. Вероятность попадания фотона в зерно, принадлежащее f -фазе, содержащей элемент, флуоресценция которого исследуется численно, равна объемной концентрации C_f^V этой фазы в образце. Аналогично, для произвольной α -фазы эта вероятность равна C_α^V . Путь, пройденный фотоном в частице, разыгрывается с помощью случайной величины γ . Для частиц сферической формы формула розыгрыша имеет простой вид

$$x = d\sqrt{1 - \gamma^2}. \quad (3.25)$$

Диаметр частицы может быть разыгран на основании закона распределения частиц по размеру. Представляют интерес два варианта алгоритма численного расчета, каждый из которых обладает своими достоинствами.

Вариант алгоритма, использующий розыгрыш длины свободного пробега фотона. Пробег фотона вычисляется в следующем порядке.

1. Разыгрывается случайная величина l

$$l = -\ln \gamma.$$

Число γ запрашивается из генератора псевдослучайных чисел, который имеется в системе математического обеспечения ЭВМ.

2. Разыгрывается тип зерна, в которое попал фотон. Если $\gamma < C_f^V$, то зерно считается принадлежащим f -фазе, иначе α -фазе.

3. Разыгрывается длина пути в зерне и вычисляется оптическая длина пути

$$x_1 = d\sqrt{1-\gamma^2}; \quad J_1 = \mu_{\lambda}^i x_i,$$

где i принимает значение либо f , либо α .

4. Проверяется условие: если $l > J_1$, то фотон пролетает частицу и необходимо повторить расчет, начиная с пункта 2. Расчет повторяется до тех пор, пока l либо превысит глубину ненасыщенного слоя, либо выполнится условие

$$l > \sum_{i=1}^{k-1} J_i, \text{ но } l < \sum_{i=1}^k J_i.$$

В этом случае считается, что фотон поглотился в k -м зерне.

5. Проверяется, принадлежит ли k -е зерно к f -фазе. Если нет, то история считается законченной, и расчет повторяется, начиная с пункта 1. Если частица принадлежит f -фазе, то вероятность появления вторичного фотона вычисляется по формуле

$$W = C_A \mu_{\lambda}^A r_q^A \omega_q^A p_i^A. \quad (3.26)$$

6. Разыгрывается пробег вторичного фотона в соответствии с пунктами 1—4 со значениями коэффициентов поглощения для вторичного излучения. Если вторичный фотон с весом W достигает поверхности, то он заносится в счетчик. Осредняемой величиной является отношение числа вышедших вторичных фотонов к числу первичных фотонов.

Достоинство алгоритма со свободной длиной пробега заключается в его гибкости, широких возможностях модификаций для решения разнообразных задач. Алгоритм легко приспособливается к моделированию возбуждения в среде, состоящей из многих фаз, распределение по размерам каждой из которых может быть практически произвольным. К недостаткам алгоритма следует отнести высокие требования к качеству генерируемой последовательности случайных чисел. Для розыгрыша каждой случайной величины (длины пробега, типа фазы и т. д.) используются конечные выборки чисел из общей последовательности. Объем выборки, используемой для расчета оптической длины пути, будет случайной величиной. Если вся последовательность должна удовлетворять критериям

случайности, то такие выборки могут не удовлетворять этим критериям,

Поэтому при вычислениях на ЭВМ с программным датчиком псевдослучайных чисел результаты расчета могут проявлять зависимость от начального параметра используемой стандартной процедуры. Устранить этот недостаток можно путем использования для розыгрыша каждой случайной величины своего генератора случайных чисел. Другой недостаток алгоритма — низкая сходимость процесса вычислений. При моделировании до 500 траекторий фотонов наблюдаются значительные флуктуации осредняемой величины.

Второй вариант алгоритма, использующий вместо длины свободного пробега статистические веса, свободен от этих недостатков.

Алгоритм, использующий статистические веса. В теории методов Монте-Карло доказывается, что, чем большая часть задачи решается аналитическим путем, тем меньшей будет дисперсия результатов. Рассмотрим возможность отказаться от розыгрыша пробега фотонов и использовать при моделировании только розыгрыш типа фазы и розыгрыш размера зерен. Вероятность того, что фотон пролетит n зерен без соударений с атомами зерна, будет равна

$$\exp\left(-\sum_{i=1}^n \mu_{\lambda}^i p_i d_i\right), \quad (3.27)$$

где μ_{λ}^i — массовый коэффициент поглощения в i -зерне для первичного излучения; d_i — размер i -той области в направлении движения фотона.

Вероятность того, что фотон поглотится в $(n+1)$ -зерне в интервале $(x, x + \Delta x)$, после чего появится вторичный фотон, можно представить выражением

$$\omega_q^A p_i^A r_q^A C_A \mu_{\lambda}^A \rho_{n+1} \exp(-\mu_{\lambda}^{n+1} \rho_{n+1} x) dx, \quad (3.28)$$

где ρ_{n+1} — плотность зерна; μ_{λ}^A — коэффициент поглощения в элементе A для первичного излучения.

Вероятность того, что вторичный фотон покинет зерно, равна

$$P\{l > x\} = \exp(-\mu_i^{n+1} \rho_{n+1} x), \quad (3.29)$$

где μ_i^{n+1} — массовый коэффициент поглощения.

Интегрируя по пути, пройденному первичным фотоном в $(n + 1)$ -зерне, получим полную вероятность появления вторичного фотона

$$W_{n+1} = \omega_q^A r_q^A p_i^A C_{A\mu_\lambda^A} \frac{\{1 - \exp[-(\mu_\lambda^{n+1} + \mu_i^{n+1}) \rho_{n+1} d_{n+1}]\}}{\mu_\lambda^{n+1} + \mu_i^{n+1}}. \quad (3.30)$$

Статистический вес W_{n+1} присваивается каждому f -зерну, встречающемуся на пути движения первичного фотона. Таким образом, можно не разыгрывать историю фотона, а вместо этого каждому встречающемуся зерну присваивать вес

$$V_{n+1} = \left\{ \exp \left[- \sum_1^n (\mu_\lambda^i + \mu_i^i) \rho_i d_i \right] \right\} W_{n+1}, \quad (3.31)$$

где n — число зерен, прошедших фотоном до встречи с $(n + 1)$ -зерном. Если зерно не содержит исследуемого элемента A , то $W_i = 0$. Вычисления ведутся в следующем порядке.

1. Разыгрывается тип зерна по правилу: если $\gamma < C_f$, то зерно принадлежит f -фазе, иначе α -фазе. Для многофазных образцов проверяется система неравенств: если $\sum_{i=1}^{n-1} C_i \leq \gamma < \sum_{i=1}^n C_i$, то зерно принадлежит n -й фазе.

2. Разыгрывается размер зерна (или расстояние между зернами). Если зерна имеют сферическую форму и одинаковый диаметр D , то размер зерна разыгрывается по формуле

$$d = D \sqrt{1 - \gamma^2}.$$

3. Вторичному фотону приписывается вес

$$V_n = \exp \left(- \sum_{i=1}^{n-1} \mu_\lambda^i \rho_i d_i \right) W_n.$$

Расчет выполняется до тех пор, пока $\sum d_i$ не превысит глубину насыщенного слоя. Осредняемой величиной является $\sum_{i=1}^n V_i$ на число прослеженных историй.

Пример расчета по первому и второму вариантам алгоритма показан на рис. 31. Для получения надежных

данных расчет выполнен с различными последовательностями псевдослучайных чисел, и результаты осреднялись.

Очевидный недостаток алгоритма со статистическим весом заключается в том, что он дает верные результаты, если размеры зерен разных фаз имеют сходное распределение вероятностей. В этом случае расположение зерен в образце можно полагать совершенно случайным. Если же крупность зерен одной фазы будет постоянна, а другой фазы уменьшается, то мелкие зерна будут заполнять пустоты между крупными частицами, и появится некоторая упорядоченность в их расположении. При очень большом различии в крупности зерен разных фаз могут появиться эффекты обволакивания. Для таких порошков вероятность попадания в зерно определенной фазы зависит от того, какой фазе принадлежит предыдущее зерно и в какой точке пространства она находится. В общем случае необходимо ввести вероятность перехода от одной точки пространства в другую. Такой процесс называется Марковским случайным процессом с вероятностью перехода $K(x, x')$.

Для чисто случайных процессов эта вероятность не зависит от x . С помощью введения вероятностей перехода возможно дальнейшее обобщение схемы вычислений на любые среды, характеристики которых достаточно хорошо изучены. Успешное решение проблемы зависит от отыскания явной формы для вероятностей перехода.

Приведенные примеры показывают перспективность использования методов Монте-Карло для изучения влияния гетерогенности образцов на интенсивность аналити-

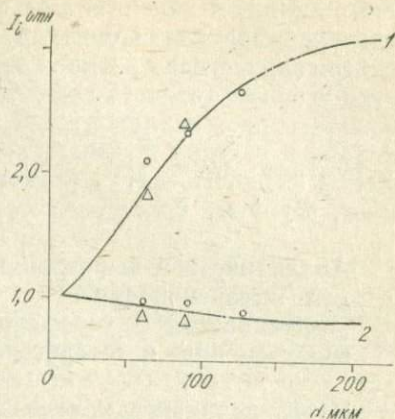


Рис. 31. Зависимость интенсивности $ZgK\alpha$ -линии от крупности частиц пробы.

1 — циркон + кварц, 2 — циркон + галенит. о — расчет по первому варианту алгоритма, Δ — по второму варианту.

ческих линий, и можно ожидать дальнейшего развития и совершенствования алгоритмов расчета на ЭВМ.

В том случае, если размеры зерен порошка можно приближенно описать средней величиной, достаточно хорошие результаты дает аналитический метод, развитый последовательно в работах Лосева, Готовой, Афонина, Гуничевой [64, 32]. Любеки, Холинской, Василевской [196], Берри, Фуруты, Родеса, Хантера [116, 222, 179] и др.

Аналитическое выражение для интенсивности рентгеновской флуоресценции, возбужденной в гетерогенном образце

Пусть первичное излучение падает на образец, состоящий из частиц, разделенных пустотами (рис. 32).

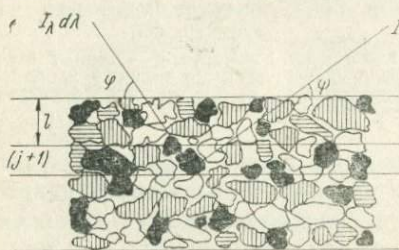


Рис. 32. Схема к расчету интенсивности потока флуоресценции, возбужденной в гетерогенном образце.

Частицы представляют собой мономинеральные α -фазы, одна, или несколько, из которых содержит элемент A . Фазы, содержащие определяемый элемент, будем называть флуоресцирующими, или f -фазами.

Интенсивность потока флуоресценции элемента A от f -фазы, лежащей в $(k + 1)$ -слое образца, можно выразить с помощью формулы (1.125) для гомогенного образца:

$$I_f(\bar{d}) = kW_q^A \tau_q^A C_{Af} F_f(\bar{d}) (1 + \gamma_f), \quad (3.32)$$

где

$$F_f(\bar{d}) = \frac{\{1 - \exp [-(\mu_\lambda^f + \mu_i^f) \rho_f \bar{d}]\}}{\mu_\lambda^f + \mu_i^f}; \quad (3.33)$$

γ_f — параметр дополнительного возбуждения элемента A в f -фазе; C_{Af} — весовая концентрация элемента A в f -фазе; μ_λ^f, μ_i^f — массовые коэффициенты поглощения излучения с длиной волны λ и λ_i в f -фазе; \bar{d} — средний линейный размер частиц.

Для частиц сферической формы $\bar{d}=0,66$ диаметра частицы, а для частиц кубической формы $\bar{d}=0,70$ диаметра.

Средняя интенсивность потока флуоресценции от всего $(k+1)$ -слоя, выходящая через поверхность образца, будет

$$I_f(k+1) = kW_q^A \tau_\lambda^A I_\lambda C_{Af} C_f^V F(\bar{d}) (1 + \gamma_f) J_\lambda(k) J_i(k), \quad (3.34)$$

где C_f^V — объемная концентрация f -фазы в образце; J_λ и J_i — прозрачность слоев, лежащих выше $(k+1)$ -слоя соответственно для первичного и вторичного излучений.

Предполагая, что распределение частиц на пути первичного и вторичного излучений идентично и пренебрегая дополнительным возбуждением элемента A , вызванным излучением нефлуоресцирующей фазы, интенсивность излучения от f -фазы в k -слоях, можно записать в виде

$$I_f = kW_q^A \tau_\lambda^A I_\lambda C_{Af} C_f^V F(\bar{d}) (1 + \gamma_f) \sum_{k=0}^n [J_\lambda(k) J_i(k)]^k. \quad (3.35)$$

Выражение J_λ и J_i через известные параметры — наиболее трудная задача теории возбуждения гетерогенного образца. Среднюю прозрачность слоев образца можно получить, привлекая теорию вероятности.

Пусть порошок состоит из минералов A , B , C в соотношении $p : q : r$. Если пучок пересекает k частиц, то вероятность того, что он пересечет a -частиц минерала A , b -частиц минерала B и c -частиц минерала C будет определяться соотношением:

$$k! / (a! b! c!) p^a q^b r^c,$$

где $a + b + c = k$. Для такого распределения среднее поглощение будет равно

$$\sum \frac{k!}{a! b! c!} \{p [\exp(-\mu_a \rho_a \bar{d})]\}^a \{q [\exp(-\mu_b \rho_b \bar{d})]\}^b \times \\ \times \{r [\exp(-\mu_c \rho_c \bar{d})]\}^c. \quad (3.36)$$

По закону сложения полиномов выражение (3.36) можно преобразовать:

$$\{p \exp(-\mu_a \rho_a \bar{d}) + q \exp(-\mu_b \rho_b \bar{d}) + r \exp(-\mu_c \rho_c \bar{d})\}^k. \quad (3.37)$$

Исходя из формулы (3.27) и принимая во внимание, что вероятность нахождения α -фазы в слое определяется объемной концентрацией C_α^V этой фазы, выражение для прозрачности k -слоев частиц можно записать в виде:

$$J_\lambda(k) = \left[\sum_\alpha C_\alpha^V \exp(-\mu_\lambda^\alpha \rho_\alpha \bar{d}) \right]^k; \quad (3.38)$$

$$J_i(k) = \left[\sum_\alpha C_\alpha^V \exp(-\mu_i^\alpha \rho_\alpha \bar{d}) \right]^k. \quad (3.39)$$

Следовательно, искомое выражение интенсивности потока флуоресценции элемента A в f -фазах приобретает вид

$$I_f = kW_q^A \tau_\lambda^A I_\lambda \sum_f C_{Af} C_f^V F_f(\bar{d}) (1 + \gamma_f) \left\{ \sum_{h=0}^{n_1} \left[\sum_\alpha C_\alpha^V \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp(-\mu_\lambda^\alpha \rho_\alpha \bar{d}) \right]^h \right\} \left\{ \sum_{h=0}^{n_2} \left[\sum_\alpha C_\alpha^V \exp(-\mu_\lambda^\alpha \rho_\alpha \bar{d}) \right]^h \right\}, \quad (3.40)$$

где n_1 — число слоев толщиной \bar{d} вдоль пути $x/\sin \varphi$; n_2 — число слоев толщиной \bar{d} вдоль пути $x/\sin \psi$.

Анализ формулы (3.40) показывает, что влияние гетерогенности на интенсивность потока флуоресценции имеет сложный характер. Следует отметить два основных аспекта этого влияния: влияние фазового состава и влияние крупности частиц излучателя. Эти два фактора взаимосвязаны и разделить их можно лишь весьма условно. Влияние крупности как отдельный эффект можно оценить только на образцах, состоящих из мономинеральных фракций. Из формулы (3.40) следует, что для образца, состоящего только из одной f -фазы, зависимость от крупности частиц будет определяться объемной концентрацией f -фазы. Поскольку C_f^V убывает с увеличением \bar{d} , то следует ожидать уменьшения интенсивности потока флуоресценции с увеличением крупности частиц. Результаты расчета и экспериментальные данные подтверждают этот вывод. Влияние крупности частиц даже в мономинеральном образце может снижать интенсивность аналитической линии на 20—30% (рис. 33).

В том случае, если образец состоит из частиц, представляющих собой фазы с сильно различающимися абсорбционными характеристиками, то влияние размера частиц усиливается. На рис. 33, 3 представлена зависимость интен-

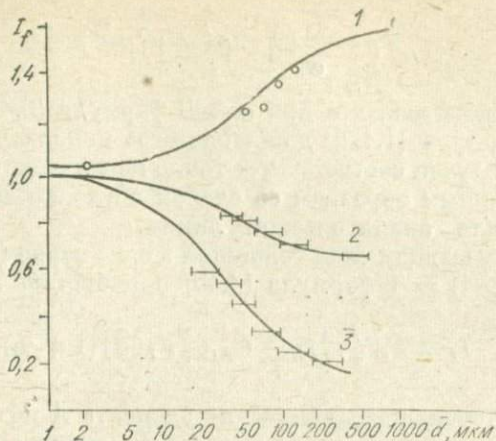


Рис. 33. Зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от размера зерен минералов, составляющих излучатель.

1 — Sr K_{α} -линия, излучатель — 9% $SrCl_2$ + 91% KBr ; 2 — CuK_{α} -линия, излучатель — Cu_2S ; 3 — CuK_{α} -линия, излучатель — 1% Cu_2S + 99% SiO_2 .

сивности CuK_{α} -линии от крупности частиц халькозина и кварца. В смеси находится 1,1% халькозина. Из формулы (3.40) следует, что поскольку $\mu_i^{CuCl_2} > \mu_i^{SiO_2}$, то следует ожидать уменьшения интенсивности CuK_{α} -линии, что подтверждается экспериментально. Расчет и эксперимент показывают, что крупность частиц может изменять интенсивность флуоресценции в 5 раз и более. Если $\mu_i^f < \mu_i^{\alpha}$, то формула (3.40) предсказывает возрастание интенсивности i -линии с увеличением размера зерен образца (см. рис. 33).

Рассмотрим два частных случая, представляющих практический интерес:

а) «толстый» образец. При $n \rightarrow \infty$ формула (3.40) приобретает более простой вид

$$I_f = kW_q^A v_q^A I_{\lambda} \sum_f C_{Af} C_f^V \frac{F_f(\bar{d}) (1 + \gamma_f)}{(1 - J_{\lambda}^f J_i)}, \quad (3.41)$$

где

$$J_{\lambda} = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^V \exp(-\mu_{\lambda}^{\alpha} \rho_{\alpha} \bar{d}), \quad (3.42)$$

$$J_i = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^V \exp(-\mu_i^{\alpha} \rho_{\alpha} \bar{d}). \quad (3.43)$$

Следует заметить, что при $\bar{d} \rightarrow 0$ формула (3.41) переходит в формулу (1.126) для «толстого» монолитного образца. Этот случай соответствует тонко измельченным, плотно спрессованным образцам со слабой поглощающей способностью для аналитической линии.

б) излучающий слой толщиной в одно зерно (монослой). При $(n+1) = 1$ формула (3.40) приобретает вид

$$I_f = kW_q^A \tau_q^A I_{\lambda} \sum_f C_{Af} C_f^V F_f(\bar{d}) (1 + \gamma_f). \quad (3.44)$$

Тогда интенсивность излучения элемента A по отношению к интенсивности излучения этого же элемента от эталона будет равна

$$\frac{I_f}{I_f^{\text{эт}}} = \frac{\sum_{f=1}^{n_1} (C_{Af} C_f^V) F_f(\bar{d}) (1 + \gamma_f)}{\sum_{f=1}^{n_2} (C_{Af} C_f^V)^{\text{эт}} F_f(\bar{d})^{\text{эт}} (1 + \gamma_f^{\text{эт}})}. \quad (3.45)$$

Если $f = 1$ и определяемый элемент в пробе содержится в том же минерале, что и в эталоне, то $F_f(\bar{d})(1 + \gamma_f) = F_f \times (\bar{d})^{\text{эт}} (1 + \gamma_f^{\text{эт}})$ и выражение (3.45) упрощается: $C_A = C_A^{\text{эт}} \times I_f / I_f^{\text{эт}}$, т. е. в результате нет необходимости вводить поправку на матричные эффекты. Этот случай может быть успешно использован при массовых анализах горных пород, минералогический состав которых предварительно изучен.

СМЕЩЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ЭЛЕМЕНТА

Длина волны линии рентгеновского характеристического спектра, согласно выражению (1.4), обратно пропорциональна разности энергий начального и конечного состояний электрона, совершившего переход (обычно с одного из L - или M -подуровней). Для многих атомов

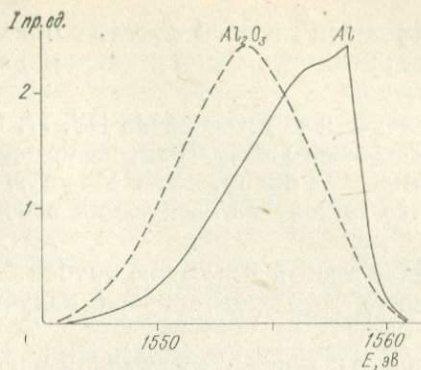


Рис. 34. Профиль АК β -линии в чистом Al и в Al $_2$ O $_3$

L- и M-оболочки внешние, и электроны, заполняющие эти оболочки, — валентные электроны, энергия которых зависит от характера химической связи элемента в анализируемом соединении. Поэтому линии, связанные с переходами электронов с таких уровней, будут сдвигаться по шкале длин волн в зависимости от валентности и координационного числа возбуждаемых атомов в соединении.

Так, элементы с атомными номерами $Z = 11$ (Na) + + 17 (Cl) имеют незаполненный 3p уровень и для K β -линий, связанных с переходом с этого уровня, наблюдается сдвиг в зависимости от химического состояния. Для K $\alpha_{1,2}$ -линий сдвиг будет меньше. Наиболее значительно смещаются линии у серы, алюминия и в меньшей степени у кремния. Существенные сдвиги у серы объясняются тем, что она присутствует в различных соединениях, имея валентность от 2- в сульфидах до 6+ в сульфатах.

Для Al $_2$ O $_3$ K β_1 -линия смещается в низкоэнергетическую область на 4,8 эВ [69]. Для этого же соединения AlK $\alpha_{1,2}$ -дублет смещается в высокоэнергетическую сторону на 0,36 эВ (рис. 34).

Для уменьшения погрешностей за счет сдвига линий при анализе на спектрометрах со сканирующими каналами следует систематически проверять положение максимума линий. На практике, за исключением сравнительно редких специальных случаев, эффект сдвига линий не вносит сколько-нибудь заметных ошибок в результаты анализа.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОБРАЗЦА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РЕНТГЕНОВСКОГО ФОНА

Экспериментально установлено [78, 77, 15, 117, 181], что фон рентгеновского излучения, на котором регистрируется аналитическая линия, имеет сложную структуру и в общем случае состоит из следующих основных компонентов:

- 1) рассеянное пробой излучение трубки, I_{Φ}^p ;
- 2) рассеянное деталями прибора излучение пробы, I_{Φ}^n ;
- 3) диффузно рассеянное кристаллом-монокристаллом излучение пробы, I_{Φ}^d ;
- 4) тормозное излучение фото- и Оже-электронов, которые образовались в пробе под действием излучения рентгеновской трубки, I_{Φ}^o ;
- 5) флуоресцентное излучение элементов, из которых состоит кристалл-монокристалл, I_{Φ}^k ;
- 6) излучение трубки, рассеянное деталями прибора, космическое излучение и фоновые импульсы, имеющие электрическую природу, I_{Φ}^a . Таким образом,

$$I_{\Phi} = k_1 I_{\Phi}^p + k_2 I_{\Phi}^n + k_3 I_{\Phi}^d + k_4 I_{\Phi}^k + k_5 I_{\Phi}^o + k_6 I_{\Phi}^a, \quad (3.46)$$

где коэффициенты k_i отражают относительный вклад каждого компонента в общую интенсивность фона, причем $\sum k_i = 1$. Интенсивность первых пяти компонентов зависит от химического состава пробы, и эта зависимость по существу представляет собой матричный эффект.

Интенсивность диффузно-рассеянного пробой компонента фона можно представить формулой

$$I_{\Phi}^p = \text{const } I_{\lambda} \frac{(d\sigma/d\Omega)}{\mu_{\lambda}/\sin \varphi + \mu_p/\sin \psi}, \quad (3.47)$$

где μ_p — массовый коэффициент поглощения для рассеянного излучения. Величина дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$ для когерентного и некогерентного рассеяния может быть рассчитана по формулам (1.38) и (1.39).

Следует иметь в виду, что компонента I_{Φ}^p может быть зарегистрирована не только в первом, но и в высшем порядке отражения, если неполностью подавлена даже при работе счетно-регистрирующего устройства в режиме

дифференциального амплитудного анализатора. В когерентном рассеянии на порошках горных пород преобладает диффузное когерентное рассеяние. В длинноволновой области спектра когерентное рассеяние в значительной мере обусловлено дифракцией, определяемой кристаллической структурой образца. Влияние междуатомной интерференции в условиях расходящегося пучка излучения рентгеновской трубки приводит к появлению сложной зависимости не только от химического, но и от минералогического состава образца. Величина I_{Φ}^P зависит также от степени поляризации рассеянного излучения. Для снижения фона ось кристалла-монокроматора не должна быть параллельной плоскости образца.

Относительный вклад каждого из компонентов фона зависит от конкретных аппаратурных условий проведения анализа. На современном этапе коэффициенты k_i в выражении (3.46) могут быть рассчитаны теоретически только в отдельных случаях и поэтому экспериментальное их определение предпочтительнее.

Величина компонента фона I_{Φ}^P за счет тормозного излучения фото- и Оже-электронов для коротковолновой области спектра составляет, по данным Бахтиярова [15], не более 1% от величины I_{Φ}^P . Для длинноволновой области это соотношение увеличивается до 2—3%. По данным того же автора исследование фона от чистой окиси магния и препарата с 3% стронция на основе окиси магния показало, что величина компонента I_{Φ}^K существенна и на значительных расстояниях по шкале длин волн от центра диффузно рассеиваемой кристаллом-монокроматором флуоресцентной линии образца.

Компонент фона I_{Φ}^K , по данным работ Ревенко [79], Ложкина, Афонина и Перепелицы [60], в длинноволно-

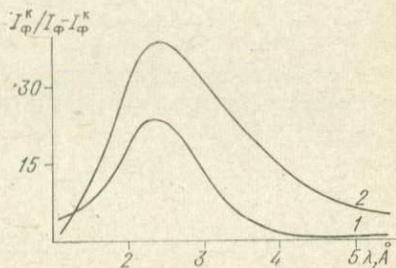


Рис. 35. Отношение компонента I_{Φ}^K флуоресценции кристаллов-монокроматоров КАР (1) и кварца 1011 (2) к сумме всех остальных компонентов фона. Рентгенооптическая схема по Соллеру, трубка с вольфрамовым анодом.

вой области спектра может играть решающее значение. Так, для кристаллов-монокроматоров *АДР*, *КАР*, SiO_2 в области длин волн $\lambda > 1,5 \text{ \AA}$ рентгеновская флуоресценция элементов фосфора, калия и кремния, входящих в состав кристаллов, в несколько десятков раз может превосходить вклад всех остальных компонентов фона, вместе взятых (рис. 35). Рентгеновская флуоресценция кристаллов возбуждается в основном характеристическим спектром пробы. Доля интенсивности флуоресценции кристаллов, возбужденная рассеянным пробой излучением трубки, не превосходит 2—3% с общей интенсивности флуоресцентного излучения кристалла.

Для рентгенооптических схем с изогнутыми кристаллами вклад компонентов $I_{\text{ф}}^{\text{д}}$ и $I_{\text{ф}}^{\text{к}}$ в общий фон существенно меньше по сравнению с рентгенооптической схемой по Соллеру.

СПОСОБЫ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО
ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Исходной информацией о концентрации определяемого элемента A в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе является отношение интенсивностей его аналитической линии в пробе (I_A) и эталонном образце ($I_A^{эТ}$) при условии строгого соблюдения идентичности условий возбуждения и регистрации при анализе по методу внешнего стандарта. При анализе методом внутреннего стандарта за $I_A^{эТ}$ используется интенсивность линии сравнения. На основании выражения (3.7)

$$I_A/I_A^{эТ} = (C_A/C_A^{эТ}) \Delta_A, \quad (4.1)$$

где Δ_A — полная поправка на различия матриц пробы и эталона. Отсюда искомая концентрация C_A равна

$$C_A = C_A^{эТ} (I_A/I_A^{эТ}) \Delta_A. \quad (4.2)$$

Поправку Δ_A можно представить в виде произведения двух поправок, каждой из которых учитывается определенное свойство матрицы:

$$\Delta_A = \kappa_{1A} \kappa_{2A}, \quad (4.3)$$

где κ_{1A} — поправка на поглощение; κ_{2A} — поправка на возбуждение.

Поправки Δ_A , κ_{1A} , κ_{2A} в общем случае являются нелинейными функциями состава и весьма сложны.

Многообразие способов анализа, с которым мы сталкиваемся в рамках метода внешнего стандарта, обусловлено разнообразием и связанной с ним разной сложностью решаемых задач, что определяет структуру и способ нахождения поправок Δ_A , κ_{1A} и κ_{2A} .

Учитывая метод определения поправок, большинство встречающихся в настоящее время способов анализа условно можно разделить на теоретические, полуэмпирические и эмпирические. В способе эмпирических поправок в отдельную группу можно выделить способы, в которых расчетные уравнения (уравнения множественной регрессии) получены на основании феноменологического подхода. Все эмпирические способы анализа: прямой метод внешнего стандарта для анализа сходных по химическому и минералогическому составу материалов; способ разбавления и способ разбавления с добавкой тяжелого абсорбента; способ стандарта-фона можно рассматривать как частные случаи способа эмпирических поправок.

СПОСОБ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

В последнее время этот способ анализа находит все более широкое применение, как наиболее правильный и универсальный, приемлемый для анализа самых разнообразных материалов [135]. Это обусловлено тем, что он основан на теоретической зависимости интенсивности флуоресценции от химического состава образца и условий возбуждения, которая в настоящий момент изучена достаточно досконально.

Общая схема анализа по способу фундаментальных параметров

Используя выражение (3.7) для отношения интенсивностей I_A и I_A^{ST} , можно записать соотношение

$$\frac{I_A}{I_A^{ST}} = \frac{C_A}{C_A^{ST}} \frac{F_A}{F_A^{ST}} \frac{(1 + \gamma_A)}{(1 + \gamma_A^{ST})}. \quad (4.4)$$

Откуда искомая концентрация

$$C_A = C_{0A} \frac{F_A^{ST}}{F_A} \frac{(1 + \gamma_A^{ST})}{(1 + \gamma_A)}, \quad (4.5)$$

где

$$C_{0A} = C_A^{ST} I_A / I_A^{ST}; \quad (4.6)$$

C_{0A} — грубое, приближенное значение искомой концентрации, определяемое простым сопоставлением с эталоном.

Истинное значение концентрации находится после умножения C_{0A} на поправки на поглощение κ_{1A} и возбужденные κ_{2A} , равные:

$$\kappa_{1A} = F_A^{\text{от}}/F_A, \quad (4.7)$$

$$\kappa_{2A} = (1 + \gamma_A^{\text{от}})/(1 + \gamma_A). \quad (4.8)$$

Для всех компонентов образца можно записать следующую систему нелинейных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} C_A &= C_{0A} \kappa_{1A} \kappa_{2A}, \\ C_B &= C_{0B} \kappa_{1B} \kappa_{2B}, \\ C_C &= C_{0C} \kappa_{1C} \kappa_{2C}, \\ &\dots \dots \dots \\ C_N &= C_{0N} \kappa_{1N} \kappa_{2N}, \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

которая дополняется условием

$$C_A + C_B + C_C + \dots + C_N = 1. \quad (4.10)$$

Решение системы уравнений (4.9), (4.10) тем или иным методом дает значение концентраций анализируемых элементов.

Решение системы нелинейных уравнений

Так как уравнения системы (4.9), (4.10) нелинейны и сама она переопределена, прямые методы ее решения в данном случае неприемлемы.

Наиболее удобным в практическом отношении методом решения системы уравнений (4.9), (4.10) является метод итераций [45), который заключается в том, что уравнение типа

$$f(x) = 0 \quad (4.11)$$

приводится к виду

$$x = \varphi(x). \quad (4.12)$$

Тогда значение аргумента x функции $\varphi(x)$ на каждом шаге итерации вычисляется как

$$x_{n+1} = \varphi(x_n). \quad (4.13)$$

Достаточное условие сходимости процесса итерации заключается в том, что

$$\varphi'(x) < 1 \quad (4.14)$$

на сегменте $[x; x_0]$.

Уравнения (4.9), (4.10) обеспечивают сходимость практически при всех реальных значениях входящих в них параметров. Итерационный процесс по методу Зайделя обладает более быстрой сходимостью. В качестве значений x_n на первом шаге итерации используются значения C_{0A} , определяемые выражением (4.6). Для получения правильных результатов расчета необходимо соблюдение следующих условий.

1. Точность расчета ε должна задаваться на каждый элемент индивидуально и по порядку величины соответствовать сумме ошибок анализа: ошибке пробоподготовки, точности анализа имеющихся стандартных образцов и т. д.

2. В расчетах поправки на поглощение необходимо в каждом цикле итерации использовать нормированные значения массовых коэффициентов поглощения, т. е.

$$\mu_{iA} = \frac{(\mu_{iA}^A C_A + \mu_{iA}^B C_B + \mu_{iA}^C C_C + \dots + \mu_{iA}^N C_N)}{C_A + C_B + C_C + \dots + C_N}. \quad (4.15)$$

Последнее требование обусловлено тем, что система уравнений (4.9), (4.10) является переопределенной. Условие (4.15) равносильно условию

$$C_A = C_A \left/ \sum_{i=1}^N C_i \right. \quad (4.16)$$

Масштабирование концентраций в процессе итераций к концентрациям, сумма которых равна единице, эквивалентно линейной интерполяции между точками $(0, 0)$ и $(C_A, I_A/I_A^{ST})$ на графике «относительная интенсивность — функция концентрации».

Лучшее итерационное выражение можно получить [136, 237], используя трехточечную интерполяцию между точками $(0, 0)$; $(C_A, I_A/I_A^{ST})$ и $(1, 1)$. Выбранная по ним

кривая есть гипербола, сопряженная ось которой параллельна линии, соединяющей точки (0, 0) и (1, 1). Итерационное выражение имеет вид

$$C_A = \frac{\frac{I_A}{I_A^{\text{эт}}} C_A \left(1 - \frac{C_A F_A (1 + \gamma_A)}{C_A^{\text{эт}} F_A^{\text{эт}} (1 + \gamma_A^{\text{эт}})} \right)}{\frac{I_A}{I_A^{\text{эт}}} \left(C_A - \frac{C_A F_A (1 + \gamma_A)}{C_A^{\text{эт}} F_A^{\text{эт}} (1 + \gamma_A^{\text{эт}})} \right) + \frac{I_A}{I_A^{\text{эт}}} (1 - C_A)} \quad (4.17)$$

Это выражение должно давать более быструю сходимость, чем прямая линия [136]. Нормированные по (4.16) концентрации используются для расчета массовых коэффициентов поглощения в каждом цикле итерации. Когда интенсивность аналитической линии одного из макрокомпонентов образца на приборе нельзя измерить, его концентрацию для расчета поправок можно приближенно найти из соотношения

$$C_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} C_i \quad (4.18)$$

Система уравнений (4.9), (4.10) в этом случае становится нормальной, и условия (4.15) или (4.16) соблюдаются автоматически. Такой прием удобно использовать, например, для учета содержания кислорода при анализе горных пород, руд, минералов и продуктов их переработки, железа при анализе сталей [234].

Учет разбавления и потерь при прокаливании пробы и флюса

При подготовке пробы к анализу, она, как правило, разбавляется флюсом при сплавлении. Потери при прокаливании в процессе сплавления за счет летучих компонентов для пробы п_1 и для флюса п_2 в общем случае не равны. Это приводит к изменению первоначальной пропорции между количеством пробы и флюса, что следует учитывать при расчете поправок и при пересчете результатов анализа на исходный материал, неразбавленный и непрокаленный.

Концентрация пробы плюс концентрация флюса за вычетом потерь при прокаливании будет равна

$$N_1(1 - \text{п}_1)/(N_1 + N_2) + N_2(1 - \text{п}_2)/(N_1 + N_2), \quad (4.19)$$

где N_1 — число частей пробы в сплавляемой смеси; N_2 — число частей флюса.

Концентрация элемента в разбавленной непрокаленной пробе равна

$$(N_1 C_{1\text{непр}})/(N_1 + N_2). \quad (4.20)$$

Следовательно, можно составить пропорцию

$$[N_1(1 - \text{пп}_1)/(N_1 + N_2) + N_2(1 - \text{пп}_2)/(N_1 + N_2)] \rightarrow 1, \\ [N_1 C_{1\text{непр}}/(N_1 + N_2)] \rightarrow C_{1\text{пр}}.$$

Откуда искомая величина концентрации $C_{1\text{пр}}$ прокаленной разбавленной пробы равна

$$N_1 C_{1\text{непр}}/[N_1(1 - \text{пп}_1) + N_2(1 - \text{пп}_2)] \quad (4.22)$$

Потери при прокаливании пп_1 определяются предварительно для каждой пробы. Необходимо заметить, что при больших значениях потерь при прокаливании точные данные можно получить только при их определении в условиях, совершенно идентичных температурным условиям препарирования анализируемого материала. Последнее обстоятельство ограничивает возможности использования графитовых тиглей и требует применения металлических тиглей из специальных сплавов.

Программа расчета концентраций при анализе способом фундаментальных параметров

Расчет состава с привлечением формул (1.128) и (3.12) для поправок на поглощение и возбуждение возможен только с использованием больших ЭВМ. На рис. 36 приведена блок-диаграмма программы расчета состава. Для работы программы необходимо ввести: атомный номер каждого элемента; выходы флуоресценции и скачки поглощения; длины волн его наиболее ярких линий и краев поглощения; константы для расчета массовых коэффициентов поглощения. Предполагая универсальность программы и возможность расчета концентраций в материалах самого разнообразного состава, удобно эти параметры свести в таблицу, где каждой величине отводится определенное место.

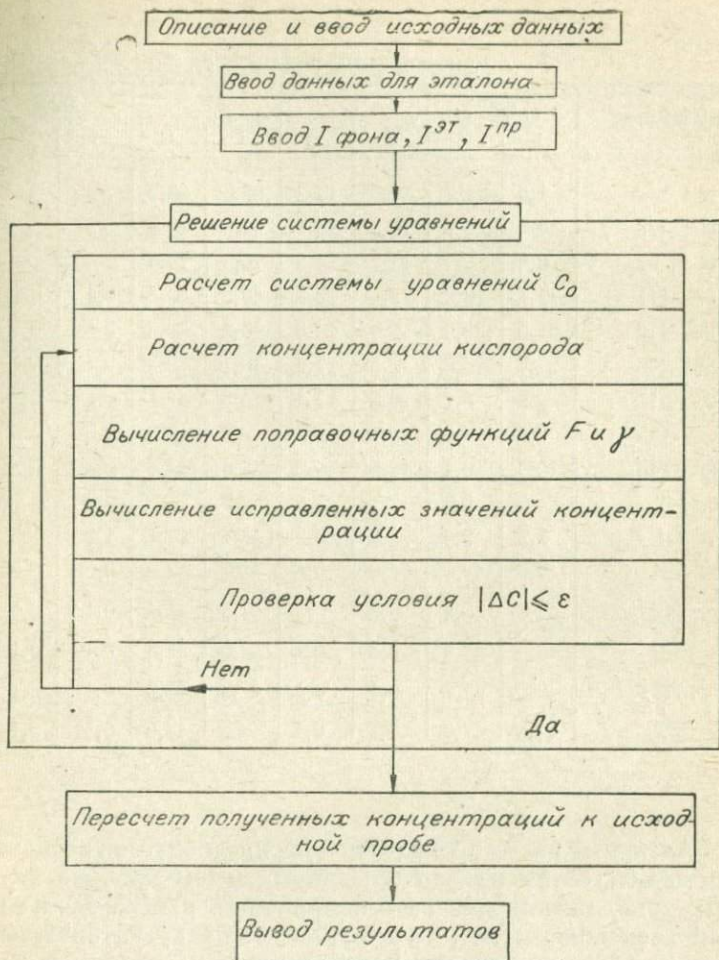


Рис. 36. Блок-диаграмма программы расчета состава.

Программа рассчитывает состав образца из относительных интенсивностей. Дополнительно в ней имеется условие, которое позволяет использовать предварительные оценки состава. Если последние не вводятся в компьютер, то за нулевые оценки принимаются концентрации, найденные по выражению (4.6).

Сопоставление результатов химического (I) и

рентгеноспектрального (II) методов анализа

Шифр проб	MgO		Al ₂ O ₃		SiO ₂		P ₂ O ₅	
	I	II	I	II	I	II	I	II
K-1	1,6	1,7	17,3	17,2	62,9	63,2	—	—
K-14-5	0,3	0,3	16,3	16,1	69,0	69,8	—	—
K-14-21	0,6	0,7	14,7	14,5	70,9	70,6	—	—
69-171	19,1	19,2	13,4	13,2	40,5	40,3	0,1	0,1
69-172	21,0	20,3	10,3	10,5	43,3	43,0	0,1	0,1
69-173	25,4	24,8	8,5	7,9	40,4	40,3	0,1	0,1
68-61	6,9	6,7	16,8	17,1	46,8	47,1	0,1	0,1
68-125	6,2	6,0	14,1	13,9	42,7	43,2	0,3	0,3
68-146	10,3	10,1	14,5	14,2	44,8	44,5	0,1	0,1
70-33	4,0	3,9	7,1	7,0	38,9	38,8	0,8	0,7
70-6	2,5	2,6	19,8	19,3	46,7	47,1	1,2	1,3
514	47,5	47,0	1,0	0,8	41,7	42,0	0,02	0,05
542	47,8	48,1	0,3	0,3	42,3	41,4	0,1	0,1
1010	48,2	47,8	0,2	0,2	42,0	42,3	0,1	0,1
1023	48,0	47,7	0,1	0,1	42,9	42,6	0,1	0,1
1027	47,6	47,7	0,1	0,1	42,9	43,0	0,1	0,1

Алгоритм расчета концентраций предполагает возможность получения на рентгеноспектральном приборе первых приближений для всех компонентов пробы. Если такой возможности нет, то программой предусматривается ввод ряда концентраций, полученных при анализе пробы другими методами. Например, в большинстве случаев рентгеноспектрального анализа горных пород на отечественных квантометрах концентрация натрия в пробах не определяется. Она устанавливается методом пламенной фотометрии и вводится в качестве исходных данных. В этом случае рассчитываются концентрации анализируемых элементов, а информация об известных концентрациях служит для учета влияния химического состава пробы на интенсивность аналитических линий определяемых элементов.

K ₂ O		CaO		TiO ₂		MnO		ΣFe ₂ O ₃	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
3,9	3,4	3,6	3,8	0,8	0,7	0,08	0,1	5,1	5,3
4,9	5,1	1,9	1,7	0,4	0,4	0,08	0,1	3,3	3,5
4,3	4,1	1,5	1,6	0,3	0,3	0,07	0,1	3,5	3,3
0,1	0,1	6,9	6,7	0,9	0,8	0,3	0,3	13,7	13,9
0,05	0,1	7,8	8,0	0,5	0,5	0,3	0,2	11,6	12,0
0,02	0,05	4,8	5,0	0,6	0,7	0,2	0,2	12,2	12,26
0,2	0,2	13,1	13,3	1,0	0,9	0,2	0,2	10,2	10,4
0,3	0,4	11,8	11,5	5,3	5,1	0,3	0,3	15,2	15,8
0,5	0,6	16,6	16,4	1,7	1,6	0,2	0,2	8,8	9,1
1,1	1,2	6,3	5,9	3,0	3,2	1,0	1,1	38,2	38,4
0,4	0,5	10,5	9,6	2,8	2,7	0,2	0,2	10,4	10,2
—	—	0,8	0,7	—	—	0,1	0,1	8,8	9,0
—	—	0,1	0,1	—	—	0,1	0,1	8,9	8,8
0,01	—	0,1	0,1	—	—	0,1	0,1	8,9	8,7
0,01	—	—	0,1	—	—	0,1	0,1	8,2	8,4
0,01	—	0,1	0,1	—	—	0,1	0,1	6,5	6,6

Чтобы пользоваться программой, нужно описать первичный спектр. Его можно задать либо таблицей измеренных значений относительных интегральных интенсивностей разных интервалов длин волн непрерывного спектра [152], либо аналитическими выражениями для I_λ и I_l . В первом случае характеристические линии анода лежат в соответствующих интервалах длин волн, и их интенсивность включается в относительную интегральную интенсивность.

Структурно удобно выполнить программу в виде совокупности взаимосвязанных процедур, управление которыми осуществляется из блока расчета концентраций [95, 154]. Преимущество такой системы в том, что, не нарушая общей структуры программы, можно варьировать расчет (поправок, возбуждающего спектра) заменой процедур.

Примеры анализа

Определение породообразующих элементов в горных породах разнообразного состава [11]. Метод фундаментальных параметров был использован при определении окислов породообразующих элементов Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe в горных породах разнообразного состава от гранитов до ультраосновных на десятиканальном рентгеновском флуоресцентном квантометре ФРК-11. Аналитические линии возбуждались излучением рентгеновской трубки БХВ-9 с палладиевым зеркалом анода ($V_0 = 25$ кВ). Спектр трубки описывался аналитически: I_l — формулой (1.84), а I_λ — формулой (1.122). Выходы флуоресценции и r_q рассчитывались по эмпирическим формулам (1.20) и (1.27).

Результаты анализа некоторых образцов приведены в табл. 8.

В качестве эталонов при анализе были использованы стандарты горных пород: габбро-диорит СГД-1 № 264—72 (по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР), альбитизированный гранит СГ-1 № 265—72 и трапп СТ-1 № 263—72. Излучатели готовились в виде спрессованных таблеток, гомогенизированных сплавлением с тетраборатом лития $Li_2B_4O_7$ [33]. Сопоставление полученных результатов с данными химического анализа показывает их удовлетворительное согласие.

Определение Si, K, Ca, Ti, Mn и Fe в рудо-минерало-металлических композициях [50]. Для расчета интенсивности флуоресценции использовалась формула, приведенная в монографии [62, с. 110]. Предварительно выполненные расчеты интенсивности по этой формуле показали, что в ряде случаев расхождение между расчетными и экспериментальными значениями интенсивности (Δ) могут достигать 10—15%. Такое несоответствие авторы объясняют неточностью некоторых физических констант и предлагают вводить поправку на несоответствие с помощью уравнения регрессии вида:

$$\Delta = a + b\mu_i^2, \quad (4.23)$$

где μ_i — массовый коэффициент поглощения аналитиче-

ской линии элемента i в образце. Коэффициенты a и b уравнения определяются с помощью образцов близкого к анализируемому состава.

Сопоставление результатов анализа с расчетными концентрациями ряда контрольных образцов, близких по составу к реально встречающимся композициям, показало, что после введения поправки Δ по уравнению (4.23) погрешность анализа не превышает 2—4%. Следует заметить, что введение эмпирической поправки в конечный результат анализа не позволяет отнести эту методику в полной мере к способу фундаментальных параметров.

УПРОЩЕННЫЙ ВАРИАНТ СПОСОБА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ] ДЛЯ МАССОВОГО АНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Расчет поправок по формулам (4.7), (4.8) требует применения сравнительно быстродействующих ЭВМ с большой оперативной памятью [12]. Применение ЭВМ малой мощности открывает перспективы автоматизации расчета концентраций при массовом анализе путем сочленения рептгеновского квантометра с ЭВМ. Поэтому возникает практическая необходимость разработки упрощенных вариантов способа. Упрощение можно вести в двух направлениях: разрабатывать упрощенные формулы для расчета поправок k_{1A} и k_{2A} и стремиться упростить исходное выражение для интенсивности, что в итоге тоже приведет к упрощению расчета поправок.

Вывод формулы для расчета поправки на поглощение

Для упрощения расчета поправок введем некоторые допущения, основанные на том, что при массовом анализе, как правило, известны общие характеристики партий проб и, следовательно, анализ можно вести, пользуясь эталонами достаточно сходного с анализируемой партией проб состава. Кроме того, следует учитывать постоянство условий возбуждения. Анализ на все компоненты проводится из соображений практического удобства при одном и том

же ускоряющем потенциале на рентгеновской трубке с зеркалом анода из определенного материала. Будем характеризовать излучение рентгеновской трубки эффективной длиной волны $\bar{\lambda}$. Эффективная длина волны $\bar{\lambda}$ при возбуждении флуоресценции тормозным излучением трубки может быть рассчитана по одной из теорем о среднем [53].

Согласно первой теореме о среднем, если функция $P(x)$ непрерывна на отрезке $[a, b]$, то для $x = \xi$ в пределах этого отрезка справедливо равенство

$$\int_b^a P(x) dx = P(\xi)(b - a). \quad (4.24)$$

При использовании этой теоремы для нахождения $\bar{\lambda}$ подынтегральная функция $P(\lambda)$, согласно (1.127), равна

$$P_\lambda = [I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \tau_\lambda^A] / (\chi_\lambda + \chi_i), \quad (4.25)$$

где $\chi_\lambda = \mu_\lambda / \sin \varphi$; $\chi_i = \mu_i / \sin \psi$. Из геометрического смысла теоремы о среднем следует, что одно значение $\bar{\lambda}$ получится в том случае, если функция $P(\lambda)$ монотонна. Выясним, удовлетворяет ли определяемая выражением (4.25) функция условиям непрерывности и монотонности. Рассмотренный пример (рис. 37, а) показывает, что для элементов с атомными номерами меньше 20 ($\lambda_q > 3\text{Å}$) функция P_λ немонотонна, и применение данной теоремы о среднем дает два значения $\bar{\lambda}$. Этот факт не отмечался в работах [62, 206] по той причине, что авторы определяли $\bar{\lambda}$ для элементов, длины волн краев поглощения которых не превосходят $1,5 - 2\text{Å}$.

Согласно обобщенной теореме о среднем, если подынтегральную функцию записать в виде произведения функций $P(x) = f(x)g(x)$, то будет справедливо выражение

$$\int_a^b f(x)g(x) dx = f(\xi) \int_a^b g(x) dx. \quad (4.26)$$

Подынтегральную функцию $P(\lambda)$ можно представить в виде произведения следующих функций

$$f(\lambda) = (\chi_\lambda + \chi_i)^{-1}, \quad g(\lambda) = I_\lambda \exp(-\mu_\lambda^0 \rho_0 d_0) \tau_\lambda^A. \quad (4.27)$$

На рис. 37, б представлен вид функций $P(\lambda)$, $f(\lambda)$, $g(\lambda)$ для $K\alpha$ -линии Mg. Среди них лишь функция $f(\lambda)$ монотон-

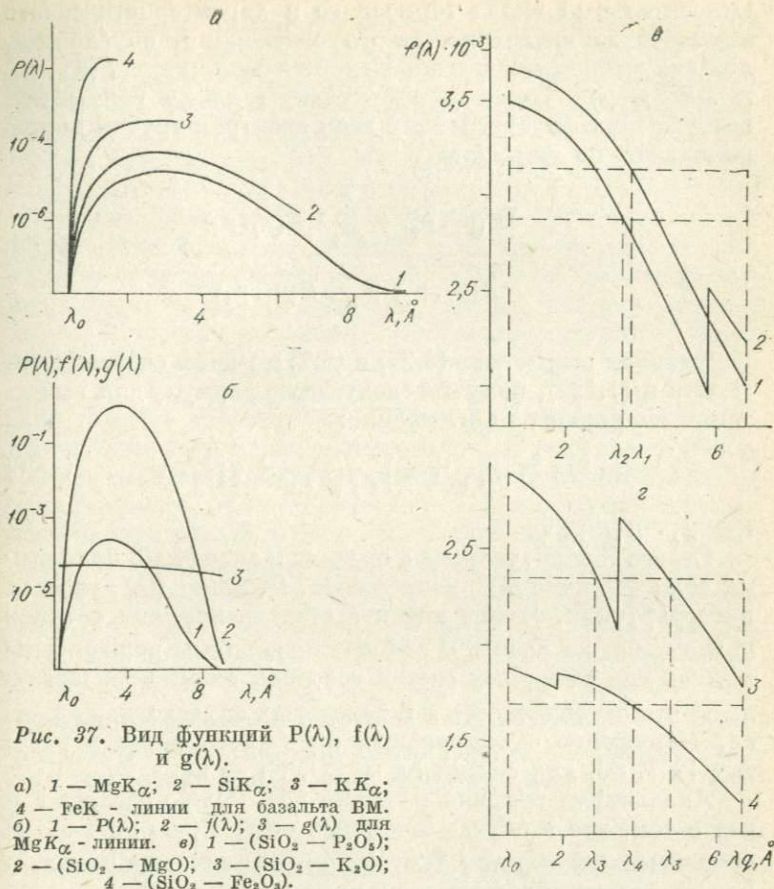


Рис. 37. Вид функций $P(\lambda)$, $f(\lambda)$ и $g(\lambda)$.

а) 1 — $MgK\alpha$; 2 — $SiK\alpha$; 3 — $KK\alpha$; 4 — FeK — линии для базальта ВМ.
 б) 1 — $P(\lambda)$; 2 — $f(\lambda)$; 3 — $g(\lambda)$ для $MgK\alpha$ — линии. в) 1 — $(SiO_2 - P_2O_5)$; 2 — $(SiO_2 - MgO)$; 3 — $(SiO_2 - K_2O)$; 4 — $(SiO_2 - Fe_2O_3)$.

на, и использование выражения (4.26) в этом случае дает одно значение эффективной длины волны. Поэтому при расчете $\bar{\lambda}$ для элементов с малыми атомными номерами целесообразно применять именно обобщенную теорему о среднем. Тогда эффективную длину волны в поправке на поглощение при возбуждении флуоресценции тормозным компонентом излучения трубки можно найти из соотношения

$$\mu_{\lambda} = \frac{\sin \varphi \int_{\lambda_0}^{\lambda_q} I_{\lambda} \exp(-\mu_{\lambda}^0 \rho_0 d_0) \tau_{\lambda}^A d\lambda}{F(\mu_{\lambda}, \mu_i)_A} = \mu_i \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi} \quad (4.28)$$

Относительный вклад тормозного и характеристического компонентов интенсивности флуоресценции, обусловленной излучением трубки, определяется функциями $F(\mu_\lambda, \mu_i)$ и $\Sigma F(\mu_l, \mu_i)$. Поэтому эффективную длину волны при возбуждении флуоресценции всем спектром трубки можно вычислить по формуле

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{\lambda} F(\mu_\lambda, \mu_i) + \sum_{l=1}^r \lambda_l F(\mu_l, \mu_i)}{F(\mu_\lambda, \mu_i) + \sum_{l=1}^r F(\mu_l, \mu_i)} \quad (4.29)$$

Подставляя выражение (4.27) и (4.7) с учетом соотношений (1.128) и (1.127), получим следующую формулу для вычисления поправки на поглощение:

$$k_{1A} = (\chi_{\bar{\lambda}_A} + \chi_i)_A / (\chi_{\bar{\lambda}_A}^{\text{от}} + \chi_i)_A^{\text{от}}, \quad (4.30)$$

где $\chi_{\bar{\lambda}} = \mu_{\bar{\lambda}} / \sin \varphi$.

Строго говоря, теорема о среднем в виде (4.26) применима если функция $f(x)$ непрерывна. Функция $f(\lambda)$ является интегрируемой. Чтобы оценить степень влияния скачков поглощения на расчет $\bar{\lambda}$, эффективные длины волн определялись для бинарных систем соседних элементов. Оказалось, что однозначность $\bar{\lambda}$ в некоторых случаях нарушается. Нарушение однозначности отмечалось ранее в работах [247, 80] для систем Ni — CO, Ni — Fe.

Анализируя графики функций $f(\lambda)$, можно сделать вывод о том, что в случае бинарных систем (см. рис. 37, *в*) прерывность функции $f(\lambda)$ существенно влияет на расчет $\bar{\lambda}$. Число значений эффективной длины волны определяется взаимоположением и величиной скачков поглощения системы и не связано с матричным возбуждением вопреки предположениям, сделанным в работах [241, 80]. Наличие скачка поглощения с коротковолновой стороны от края поглощения анализируемого элемента приводит к появлению нескольких значений $\bar{\lambda}$ только в том случае, если скачок поглощения достаточно велик и расположен близко к значению $\bar{\lambda}$, которое получилось бы при его отсутствии (см. рис. 37, *в*).

В многокомпонентных системах влияние скачков поглощения сглажено, поэтому, как правило, применение

обобщенной теоремы о среднем для расчета эффективной длины волны аналитических линий многокомпонентных образцов дает одно значение $\bar{\lambda}$. Исключение составляют такие образцы, которые по содержанию отдельных компонентов близки к бинарам.

Приведенные на рис. 37 зависимости получены при следующих условиях возбуждения: трубка БХВ-9 с Pd-анодом и толщиной Be-окна 300 мкм, рабочее напряжение 25 кВ, углы входа первичного и выхода вторичного излучения соответственно 90 и 40°. Однако сделанные выводы будут справедливы и для других условий возбуждения. Точность вычисления существенно зависит от числа интервалов, на которые разбивается интегрируемый отрезок $[\lambda_0, \lambda_q]$ при вычислении интеграла по методу Симпсона. Удобно для всех анализируемых элементов использовать одинаковое число интервалов, к тому же с уменьшением отрезка $[\lambda_0, \lambda_q]$ увеличивается крутизна функции, и для точного расчета интеграла нужно уменьшать шаг интегрирования. Выяснено, что разбиение на 350—400 интервалов обеспечивает достаточную точность расчета $\bar{\lambda}$.

Эффективные длины волны возбуждающего излучения аналитических линий элементов Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe были рассчитаны при различных условиях возбуждения (табл. 9). Для элементов, возбуждаемых смешанным излучением, $\bar{\lambda}$ близки к длине волны возбуждающей характеристической линии анода. Поэтому $\bar{\lambda}$ для этих элементов сильнее изменяется при смене анода труб-

Т а б л и ц а 9

Значения эффективных длин волн определяемых элементов в базальте ВМ при различных материалах зеркала анода*

Материал зеркала ано- да	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Pd	3,946	3,926	3,899	3,853	2,512	2,313	1,971	1,440	1,380
Cr	2,293	2,293	2,292	2,292	2,290	2,290	2,289	1,440	1,370
W	4,041	3,946	3,608	3,534	2,469	2,269	1,932	1,445	1,397

* Условия возбуждения: $d_0 = 300$ мкм; $V_0 = 25$ кВ; $\psi = 40^\circ$; $\varphi = 90^\circ$.

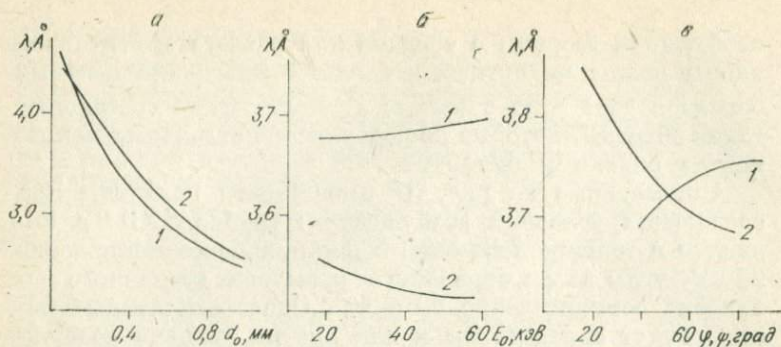


Рис. 38. Зависимость эффективной длины волны возбуждающего спектра для $\text{SiK}\alpha$ -линии от толщины бериллиевого окна трубки с Pd -анодом (а), от напряжения на трубке (б); от углов падения излучения на образец и отбора флуоресценции (в).

а, б) 1 — $\tilde{\lambda}$; 2 — $\bar{\lambda}$; в) 1 — φ ; 2 — Ψ .

ки, чем $\bar{\lambda}$ для элементов, возбуждаемых только непрерывным спектром.

Зависимости $\tilde{\lambda}$ и $\bar{\lambda}$ от толщины Be -окна трубки с Pd -анодом иллюстрирует рис. 38, а. При изменении толщины окна трубки эффективная длина волны возбуждающего излучения изменяется в довольно широких пределах. Увеличение толщины окна трубки приводит к смещению $\bar{\lambda}$ в более коротковолновую область, так как длинноволновый компонент тормозного спектра отфильтровывается сильнее, чем коротковолновый, и вклад длинноволнового характеристического компонента уменьшается.

Пределы изменения эффективной длины волны определяются также величиной ускоряющего потенциала трубки. При увеличении напряжения $\bar{\lambda}$ непрерывного спектра смещается в коротковолновую область, а $\tilde{\lambda}$ смешанного излучения — в длинноволновую (см. рис. 38, б).

Графики зависимости $\tilde{\lambda}$ от угла падения возбуждающего излучения φ (1) и угла отбора флуоресценции Ψ (2) показывают (см. рис. 38, в), что величина $\tilde{\lambda}$ более чувствительна к изменениям угла Ψ . При изменении угла φ от 70° до 90° наблюдается выполаживание кривой 2. Неопределенность значений углов падения в интервале 70° — 90° не приводит к заметным погрешностям в вычислении поправки на поглощение.

Расчеты показывают, что эффективная длина волны возбуждающего излучения изменяется в довольно широких пределах в зависимости от условий возбуждения. Однако при постоянных условиях возбуждения (см. табл. 9, 10) величина $\tilde{\lambda}$ почти одинакова для различных типов пород. Поэтому при расчетах поправки k_{1A} можно, не внося существенных погрешностей, полагать, что $\tilde{\lambda}_A \approx \tilde{\lambda}_A^{\text{эт}}$. Тогда выражение для поправки на поглощение примет вид

$$k_{1A} = (\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i)_A / (\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i)_A^{\text{эт}}. \quad (4.31)$$

Состав изверженных горных пород изменяется в довольно широких пределах: MgO от 0 до 50%, Al₂O₃ от 0 до 25%, SiO₂ от 40 до 90%, K₂O от 0 до 10%, CaO от 0 до 30%, Fe₂O₃ от 0 до 25%. Пределы изменения эффективных длин волн для взятых вариаций химического состава горных пород были оценены следующим образом. Значения $\tilde{\lambda}$ для каждого анализируемого элемента рассчитывались для всех возможных составов пород, приведенных в работе [29]. По данным расчетов построены гистограммы отклонений $\tilde{\lambda}$ от среднего значения $\tilde{\lambda}$; пределы изменения $\tilde{\lambda}$ примерно одинаковы для всех элементов и не превышают 3% (рис. 39, а).

Чтобы оценить погрешность определения концентраций $\Delta C_A / C_A$ при расчете поправки на поглощение по формуле (4.31), важно знать величину самой поправки. Значения поправок на поглощение для определяемых элементов были рассчитаны по общей формуле (4.7), причем эталон выбирался таким образом, что химический состав максимально отличался от химсостава пробы. Также были построены гистограммы отклонений поправок от единицы для всех анализируемых элементов (см. рис. 39, б). Величина поправки на поглощение может изменяться в довольно широких пределах: до 14% для Mg, Si, K, Ca, до 22% для Al и до 44% для Fe. Существенно, что эти пределы намного превосходят максимальные изменения $\tilde{\lambda}$.

Поскольку ошибка в определении концентрации $\Delta C_A / C_A$ пропорциональна ошибке в расчете поправки на поглощение $\Delta k_{1A} / k_{1A}$, то погрешность, которая вносится в концентрацию приближенным расчетом поправки на поглощение, можно оценить как разность между поправ-

Значения эффективных длин волн элементов для различных типов горных пород *

Тип породы	$\tilde{\lambda}, \text{Å}$								
	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Гранит	3,988	3,933	3,856	3,837	2,554	2,341	1,963	1,499	1,390
Гранодиорит	3,988	3,934	3,859	3,838	2,554	2,341	1,964	1,476	1,390
Глинистый сланец	4,090	4,076	4,072	4,018	3,191	2,641	1,896	1,500	1,390
Нефелиновый сиенит	3,989	3,934	3,929	3,838	2,554	2,341	1,964	1,476	1,390
Миаскит	3,989	3,934	4,022	3,838	2,554	2,341	1,964	1,500	1,390
Диабаз	3,989	3,934	3,858	3,838	2,544	2,341	1,997	1,453	1,390
Базальт	3,988	3,934	3,858	3,837	2,544	2,341	1,997	1,453	1,390
Трапп	3,989	3,935	3,930	3,838	2,505	2,341	1,997	1,430	1,390
Известняк	4,191	4,171	4,158	4,078	3,408	2,246	1,957	1,504	1,407
Сырьевая смесь	—	4,105	4,074	—	—	2,255	—	—	1,390

* Условия возбуждения: Pd — анод; $V_0 = 25$ кВ; $d_0 = 0,3$ мм; $\varphi = 90^\circ$; $\psi = 40^\circ$.

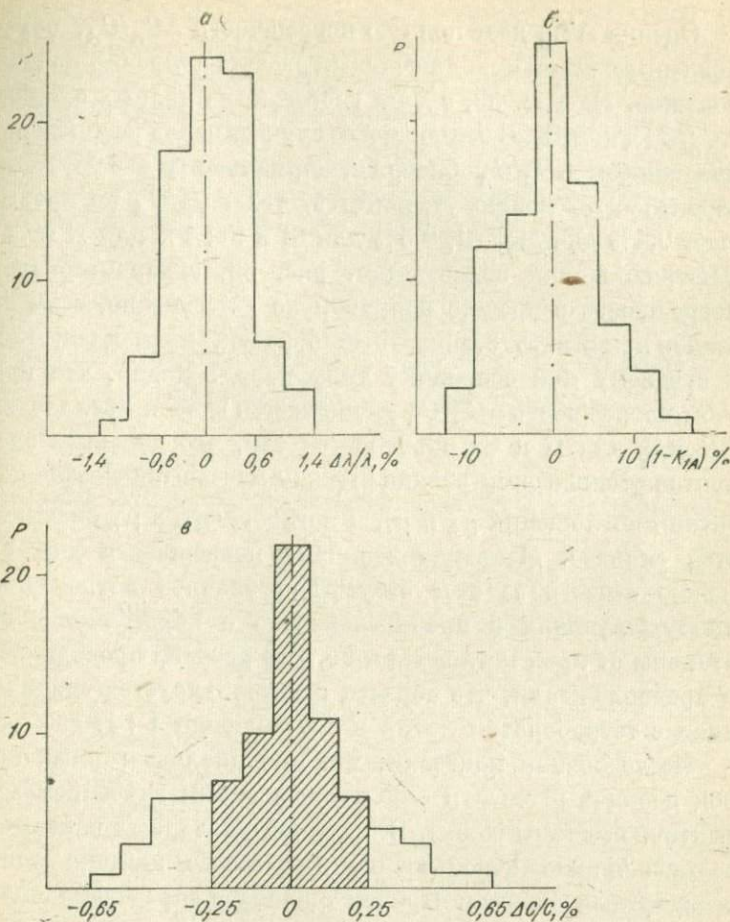


Рис. 39. Гистограммы для оценки погрешностей в определении концентрации SiO_2 при использовании эффективной длины волны для расчета поправки на поглощение (82 случая).

а) — гистограмма отклонения эффективных длин волн от среднего значения; б) — гистограмма отклонений поправки на поглощение от единицы; в) — гистограмма ошибок $\Delta C_A/C_A$.

ками, рассчитанными по полной формуле (4.7) и по приближенной (4.31). Установлено, что величина этой погрешности слабо зависит от состава, и коэффициент вариации в среднем для всех элементов равен 0,07%.

Оценка Δk_{1A} дает полную погрешность $\Delta C_A/C_A$, обусловленную всеми приближениями расчета поправки на поглощение. На рис. 39, *в* дана гистограмма полных ошибок $\Delta C_A/C_A$ для SiO_2 . В большинстве случаев закон распределения ошибок $\Delta C_A/C_A$ близок к нормальному и с 95%-ной вероятностью можно утверждать, что $\Delta C_A/C_A$ не превышает 0,4% для Mg, Al, 0,5% для Si и Fe; 1% для K и Ca. Заштрихованная область (см. рис. 39, *в*) характеризует погрешность в расчете поправки на поглощение, если за эталон принимать стандартный образец, принадлежащий к среднему или основному типу пород. Видно, что при этом погрешность $\Delta C_A/C_A$ уменьшается вдвое. Увеличение $\Delta C_A/C_A$ для K и Ca объясняется тем, что для этих элементов уменьшается разница между массовыми коэффициентами поглощения $\tilde{\mu}_\lambda$ и μ_i , и погрешность в $\tilde{\mu}_\lambda$ сказывается сильнее. Меньшую величину погрешности для Fe можно отнести за счет отсутствия скачков поглощения присутствующих в пробе элементов с коротковолновой стороны от края поглощения Fe. Все расчеты проводились в предположении, что образец гомогенизируется сплавлением с тетраборатом лития в соотношении 1 : 1.

Исследования показали, что при анализе горных пород первичный спектр описывается одним значением эффективной длины волны. В пределах указанных вариаций состава можно использовать в качестве эталона один стандартный образец. Причем ошибка в определении концентрации, обусловленная приближенным расчетом поправки на поглощение, существенно уменьшается, если использовать в качестве эталона стандартный образец, принадлежащий к основному или среднему типу пород. Так как эффективная длина волны в значительной степени зависит от условий возбуждения, то при изменении их, особенно при смене рентгеновской трубки, эффективную $\tilde{\lambda}$ следует рассчитывать заново.

**Погрешность определения концентраций,
вносимая неопределенностью
коэффициентов ослабления
в поправке на поглощение**

Концентрация определяемого элемента пропорциональна поправке на поглощение, поэтому ошибка в концентрации $\Delta C_A/C_A$ за счет погрешности в k_{1A}

$$\Delta C_A/C_A = \Delta k_{1A}/k_{1A}. \quad (4.32)$$

Подставляя (4.31) в (4.32), найдем

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \frac{(\Delta \mu_{\tilde{\lambda}} / \sin \varphi - \Delta \mu_i / \sin \psi)_A}{(\mu_{\tilde{\lambda}} / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi)_A} - \frac{(\Delta \mu_{\tilde{\lambda}} / \sin \varphi + \Delta \mu_i / \sin \psi)_A^{\text{от}}}{(\mu_{\tilde{\lambda}} / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi)_A^{\text{от}}}. \quad (4.33)$$

Согласно закону аддитивности, $\mu_{\tilde{\lambda}} = \sum_j C_j \mu_{\tilde{\lambda}}^j$. Поэтому $\Delta \mu_{\tilde{\lambda}} = \sum_j C_j \Delta \mu_{\tilde{\lambda}}^j$, где $\Delta \mu_{\tilde{\lambda}}^j$ — ошибка в определении массового коэффициента поглощения рассматриваемой $\tilde{\lambda}$ элементом j . Тогда

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \frac{\left(\sum_j C_j \Delta \mu_{\tilde{\lambda}}^j / \sin \varphi + \sum_j C_j \Delta \mu_i^j / \sin \psi \right)_A}{(\mu_{\tilde{\lambda}} / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi)_A} - \frac{\left(\sum_j C_j \Delta \mu_{\tilde{\lambda}}^j / \sin \varphi + \sum_j C_j \Delta \mu_i^j / \sin \psi \right)_A^{\text{от}}}{(\mu_{\tilde{\lambda}} / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi)_A^{\text{от}}}. \quad (4.34)$$

Формула (4.34) позволяет вычислить относительную погрешность определения концентраций, обусловленную ошибками в массовых коэффициентах поглощения в поправке на поглощение. Для расчета $\Delta C_A/C_A$ по этой формуле на языке автопрограммирования ЭВМ «Наири-К» была составлена программа, по которой погрешности определения концентраций были рассчитаны для бинарных систем ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}$), чистых и разбавленных тетраборатом лития в соотношении 1:1, и многокомпонентных систем заданного состава. Предварительно для каждой системы были посчитаны эффектив-

Таблица 11

Погрешность определения концентраций $\Delta C_A / C_A$ (%) для бинаров

Концентрация окислов, %					MgO—Al ₂ O ₃				Al ₂ O ₃ —SiO ₂		K ₂ O—CaO	
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Mg	Al	Mg	Al	Al	Si	K	Ca
					I	II	I	II	I	I	I	I
5	95		30	70	-0,41	-0,22	-0,36	0,001			-0,04	-0,82
10	90		40	60	-0,35	-0,20	-0,28	0,01			-0,02	-0,37
15	85		50	50	-0,31	-0,17	-0,23	0,01			0	0
20	80	20	60	40	-0,27	-0,15	-0,18	0,01	0,30	-0,04	0,01	0,31
25	75	25	70	30	-0,22	-0,13	-0,16	0,01	0,25	-0,04	0,04	0,57
30	70		80	20	-0,18	-0,10	-0,12	0,01			0,06	0,79
35	65		90	10	-0,14	-0,07	-0,09	0,01			0,08	0,98
40	60				-0,09	-0,05	-0,05	0,01				
45	55	45			-0,05	-0,02	-0,03	-0	0,05	-0		
50	50	50			0	0	0	0	-0	0		
55	45				0,05	0,02	0,02	-0				
60	40	60			0,09	0,04	0,04	-0	-0,10	0,02		
65	35	65			0,14	0,08	0,06	-0,02	-0,13	0,03		
70	30	70			0,19	0,10	0,08	-0,04	-0,19	0,04		
80	20				0,29	0,16	0,11	-0,08				
85	15				0,34	0,18	0,13	-0,10				
90	10				0,39	0,21	0,14	-0,15				

ные длины волн первичного спектра; величины $\mu_{\tilde{\lambda}}$ в формуле (4.34) для каждого состава рассчитывались по своим $\tilde{\lambda}$. Концентрации компонентов в бинарных системах менялись от 0 до 100%. За эталон для двухкомпонентных систем были взяты бинары с равными содержаниями компонентов, а для многокомпонентных — габбро-диорит СГД-1. Неопределенности $\Delta\mu/\mu$ брались равными 10% для элементов, аналитические линии и края поглощения которых расположены в непосредственной близости от края поглощения K_{α} -линии определяемого элемента А, и 5% для всех остальных элементов, хотя в ряде случаев их $\Delta\mu/\mu$ значительно меньше. Для лития, бора и кислорода $\Delta\mu/\mu$ брались равными 20% для всех рассматриваемых линий.

Массовые коэффициенты поглощения соседних элементов аналитической линии элемента с большим Z обычно отличаются на порядок величины, и неопределенность самих μ достаточно велика (см. табл. 2). Поэтому ожи-

Таблица 12

Погрешность определения концентраций $\Delta C_A/C_A$ (%) в многокомпонентных образцах

Тип породы	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Гранит (СГ)	0,43	0,21	0,55	0,62	-0,22	-0,27	-0,51	0,26	0,27
Гранодиорит «Рыжик»	0,31	0,22	0,46	0,45	-0,14	-0,19	-0,40	0,23	0,23
Нефелиновый сиенит	0,37	0,00	0,32	0,41	-0,10	-0,12	-0,60	0,20	0,21
Базальт (ВМ)	0,24	0,12	0,41	0,07	-0,17	-0,26	-0,24	0,21	0,21
Глинистый сланец (ГМ)	0,28	0,29	0,51	0,34	-0,17	-0,30	-0,57	0,31	0,33
Диабаз ДИМ-1	0,06	0,01	0,49	0,26	-0,16	-0,22	-0,20	0,12	0,13
Миласкиг МИВ-1	0,45	0,13	0,43	0,23	-0,13	-0,17	-0,64	0,27	0,28
Траш СТ	-0,41	-0,10	-0,04	0,02	-0,13	-0,16	0,05	0,02	0,02

далось, что $\Delta C_A/C_A$ для бинарных систем будет существенно больше, чем для многокомпонентных, однако (табл. 11, 12) погрешность определения концентраций, обусловленная неопределенностью в μ , при анализе по методу фундаментальных параметров, как правило, по величине меньше процента. Как и следовало ожидать, для разбавленных бинаров погрешности $\Delta C/C$ несколько меньше. Это объясняется тем, что разбавление сближает составы пробы и эталона, и разница в величинах функций F_A и $F_A^{\text{от}}$, а следовательно, и $\Delta k_{1A}/k_{1A}$ уменьшается. Сравнительно малая величина погрешности $\Delta C_A/C_A$, наблюдаемая при достаточно больших $\Delta\mu/\mu$, обусловлена видом поправки k_{1A} , который оказывается слабо чувствительным к погрешностям в массовых коэффициентах поглощения.

Расчеты были выполнены с μ , взятыми по Хайнриху [463] и Тайзену [244]. По таблицам Хайнриха и Тайзена, величины $\Delta C_A/C_A$ получились сопоставимыми. Поэтому предпочтение таблицам Тайзена можно отдать только на основании того, что интерполяционная формула (1.29) более корректна, чем (1.30).

Упрощенное выражение для поправки на матричное возбуждение

Предположим, что все излучение вторичного спектра элемента B , возбуждающего элемент A в матрице, сосредоточено в его наиболее сильной j -линии. Тогда, выражение для расчета γ_A можно представить в виде

$$\gamma_A = \sum_B C_B D_{AB}, \quad (4.35)$$

$$D_{AB} = 0,5 W_q^B p_j^B \tau_j^B \frac{\Phi(\mu_\lambda, \mu_l, \mu_j, \mu_i)}{F(\mu_\lambda, \mu_l, \mu_i)}. \quad (4.36)$$

$$\frac{\Phi}{F} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^B} \frac{I_\lambda \tau_\lambda^B L_\lambda d\lambda}{\chi_\lambda + \chi_i} + \sum_l \frac{p_l I_l \tau_l^B L_l}{\chi_l + \chi_i}}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} \frac{I_\lambda \tau_\lambda^A d\lambda}{\chi_\lambda + \chi_i} + \sum_l \frac{p_l I_l \tau_l^A}{\chi_l + \chi_i}}.$$

Используя эффективную длину волны излучения рентгеновской трубки, отношение Φ/F можно записать в виде:

$$\frac{\Phi}{F} = \frac{\tau_{\tilde{\lambda}_B}^B I_{\tilde{\lambda}_B} (\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i) L_{\tilde{\lambda}_B}}{\tau_{\tilde{\lambda}_A}^A I_{\tilde{\lambda}_A} (\chi_{\tilde{\lambda}_B} + \chi_i)} \quad (4.37)$$

Принимая во внимание, что

$$(\chi_{\tilde{\lambda}_A} + \chi_i)/(\chi_{\tilde{\lambda}_B} + \chi_i) \approx 1 \quad (4.38)$$

$$I_{\tilde{\lambda}_B}/I_{\tilde{\lambda}_A} \approx (\lambda_q^B - \lambda_0)/(\lambda_q^A - \lambda_0) \quad (4.39)$$

выражение (4.37) можно упростить:

$$\frac{\Phi}{F} = \frac{\tau_{\tilde{\lambda}_B}^B (\lambda_q^B - \lambda_0)}{\tau_{\tilde{\lambda}_A}^A (\lambda_q^A - \lambda_0)} L_{\tilde{\lambda}_B}, \quad (4.40)$$

где

$$L_{\tilde{\lambda}_B} = \ln(1 + \chi_{\tilde{\lambda}_B}/\mu_j)/\chi_{\tilde{\lambda}_B} + \ln(1 + \chi_i/\mu_j)/\chi_i. \quad (4.41)$$

Подставляя (4.40) в (4.36), найдем:

$$D_{AB} = 0,5 W_q^B p_j^B \tau_j^A L_{\tilde{\lambda}_B} \frac{\tau_{\tilde{\lambda}_B}^B (\lambda_q^B - \lambda_0)}{\tau_{\tilde{\lambda}_A}^A (\lambda_q^A - \lambda_0)}. \quad (4.42)$$

Учитывая, что $\tilde{\lambda}_A \approx \tilde{\lambda}_A^{\text{эТ}}$ и $\tilde{\lambda}_B \approx \tilde{\lambda}_B^{\text{эТ}}$, поправку на возбуждение можно записать в виде

$$k_{2A} = \frac{\left(1 + \sum_B C_B^{\text{эТ}} D_{AB}\right)}{\left(1 + \sum_B C_B D_{AB}\right)}, \quad (4.43)$$

где C_B и $C_B^{\text{эТ}}$ — соответственно концентрации элемента B в пробе и эталоне. Суммирование производится по всем элементам, составляющим матрицу, с учетом условия, что при $\lambda_j^B \geq \lambda_q^A$ величина $D_{AB} = 0$. Это условие связано с тем, что возбуждать элемент A могут только линии, расположенные с коротковолновой стороны от края поглощения элемента A . Если аналитическая линия возбуждается всеми линиями элемента B , то $p_j^B = 1$. Если в возбуждении принимает участие только часть линий q -серии

элемента B , то p_j^B принимает значения, меньшие единицы, в зависимости от статистического веса участвующих в возбуждении линий. Так, при возбуждении марганца излучением железа $p_j^{\text{Fe}} = 0,12$; при возбуждении хрома излучением железа $p_j^{\text{Fe}} = 1$. Из формул (1.126) и (3.12) видно, что эффективные длины волн функций $F(\mu_\lambda \mu_i)_A$ и $\Phi(\mu_\lambda, \mu_j, \mu_i)_A$ различны. Это усложняет расчет поправки на матричное возбуждение. В табл. 13 приведены значения эффективных длин волн $\tilde{\lambda}$ (отмеченные звездочкой) и $\tilde{\lambda}_\Phi$, рассчитанные для состава базальта ВМ. Во многих случаях $\tilde{\lambda}_\Phi$ с достаточной степенью приближения можно использовать для расчета функции Φ . Расчеты, выполненные для горных пород, показали, что вычисление поправки на матричные эффекты с использованием эффективной $\tilde{\lambda}$ приводит к погрешности в расчете поправки k_{1A} не более 0,07%, а в поправке k_{2A} — не более 0,03%.

Таким образом, подставляя (4.31) и (4.43) в (4.2), концентрацию искомого элемента можно представить выражением:

$$C_A = C_{0A} \frac{(\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i)_A}{(\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i)_A^{\text{эТ}}} \frac{\left(1 + \sum_B C_B^{\text{эТ}} D_{AB}\right)}{\left(1 + \sum_B C_B D_{AB}\right)}. \quad (4.44)$$

Таблица 13

Значения эффективных длин волн $\tilde{\lambda}_\Phi$, рассчитанные для функций $\Phi(\mu_\lambda, \mu_j, \mu_i)$ и $F(\mu_\lambda, \mu_i)$

Определенный элемент	Довозбуждающий элемент								
	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Mg	3,936*	3,924	3,898	3,853	2,529	2,327	1,983	1,448	1,387
Al		3,926*	3,883	3,829	2,528	2,327	1,977	1,448	1,387
Si			3,899*	3,816	2,521	2,327	1,977	1,448	1,387
P				3,853*	2,521	2,327	1,977	1,448	1,387
K					2,512*	2,287	1,971	1,444	1,387
Ca						2,313*	1,965	1,444	1,383
Ti							1,971*	1,440	1,380
Mn								1,440*	1,369
Fe									1,380*

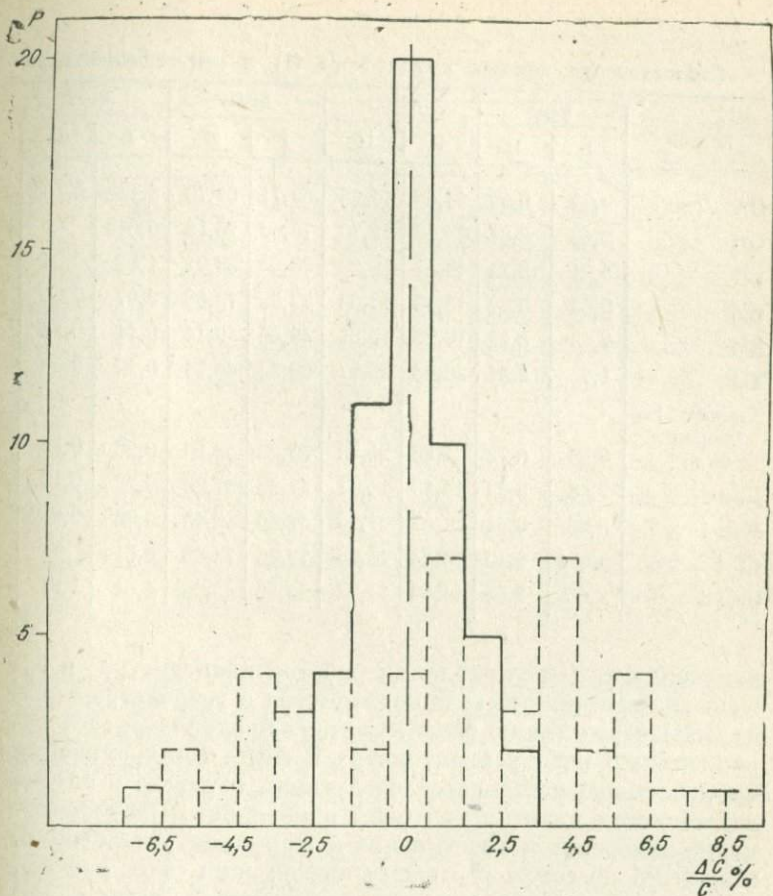


Рис. 40. Гистограмма распределения отклонений результатов рентгеноспектрального анализа кремния от результатов химического анализа.

Пример анализа. Определение породообразующих элементов с автоматическим расчетом концентрации [13, 14]. Описанный способ был применен для определения породообразующих элементов Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe в горных породах разнообразного состава. Система уравнений (4.44) решалась на ЭВМ «Наири-К», сочлененной непосредственно с квантометром КРФ-11. Включение квантометра в общую систему с ЭВМ осуществлялось за счет

Сопоставление данных химического (I) и рентгеноспектраль

Шифр стандартов	MgO		Al ₂ O ₃		SiO ₂		P ₂ O ₅	
	I	II	I	II	I	II	I	II
GA	0,99	0,99	14,63	15,05	69,71	69,70	0,122	0,165
GH	0,13	0,07	12,57	12,70	75,56	76,18	0,012	—
BR	13,21	13,31	10,37	10,22	38,44	38,91	1,02	0,84
GM	0,35	0,27	13,45	13,83	73,55	73,88	0,07	0,04
BM	7,45	8,22	16,20	15,81	49,65	49,14	0,11	0,12
TM	1,9	2,01	20,60	20,57	60,35	60,76	0,10	0,06
Хибины генеральная	0,65	0,72	21,26	21,89	53,22	53,26	0,28	0,23
Дим-1	3,18	3,23	14,13	14,37	57,96	57,20	0,22	0,13
Мив-1	0,38	0,41	21,69	21,75	57,96	58,43	0,063	0,036
СГ-1	0,054	0,10	13,84	14,08	73,36	73,45	0,013	—
СГД-1	7,00	7,53	14,88	14,82	46,36	45,96	1,01	1,01

изменения схемы управления работой квантометра и согласования стойки вывода квантометра с устройством ввода ЭВМ через линию связи. Система предусматривает параллельную работу квантометра и ЭВМ. Синхронизация их работы осуществляется следующим образом: в случае неготовности квантометра (идет измерение) ЭВМ ожидает конца измерения и поступления информации. Аналогично, если ЭВМ не готова к приему информации (идет расчет), квантометр ожидает сигнала разрешения выдачи информации.

Включение квантометра в единую систему с ЭВМ позволило избавиться от промежуточного носителя информации (перфолент и перфокарт), устранить ошибки, связанные с работой внешних устройств, значительно увеличить скорость ввода информации в ЭВМ и упростить работу оператора, обслуживающего систему.

Алгоритм расчета концентраций был записан на языке автопрограммирования АП ЭВМ «Напри-К». Программа расчета концентраций вводится в оперативную память ЭВМ перед началом работы. Величины $\tilde{\lambda}$ и $D_{\text{ав}}$ рассчитываются предварительно для всех имеющихся в лаборатории

ного (II) методов анализа для стандартных образцов

K ₂ O		CaO		TiO ₂		MnO		ΣFe ₂ O ₃	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
4,07	3,94	2,52	2,32	0,38	0,32	0,065	0,086	2,79	2,66
4,81	4,62	0,72	0,78	0,10	0,07	0,046	0,044	1,39	1,51
1,42	1,43	13,84	13,98	2,70	2,30	0,20	0,21	12,99	11,68
4,75	4,56	1,0	0,97	0,22	0,18	0,04	0,04	2,00	2,00
0,20	0,27	6,35	6,96	1,15	1,10	0,14	0,19	9,60	9,35
3,85	3,87	0,30	0,20	0,93	0,88	0,05	0,05	6,90	6,94
6,52	6,13	1,80	1,35	1,05	0,93	0,18	0,21	4,85	4,21
2,04	1,97	6,38	6,45	1,24	1,09	0,14	0,17	11,62	11,16
6,13	5,74	1,17	1,16	0,41	0,34	0,118	0,150	3,11	2,86
4,14	3,96	0,14	0,10	0,072	0,076	0,19	0,25	2,70	2,34
2,96	2,94	10,97	11,58	1,71	1,62	0,17	0,21	11,48	11,33

эталонов при выбранных режимах возбуждения. Затем эти данные табулируются и при анализе для каждого используемого эталона вводятся в качестве исходных данных вместе с таблицей массовых коэффициентов поглощения и другими нужными для расчета по формуле (4.44) величинами.

В табл. 14 результаты анализа некоторых стандартных образцов горных пород сопоставлены с рекомендованными паспортными данными. Оценка с помощью *t*-критерия не выявила систематических расхождений между ними. Наблюдаемые для некоторых результатов отклонения носят случайный характер. На рис. 40 приведена гистограмма распределения отклонений результатов рентгеноспектрального анализа кремния для 57 образцов горных пород от результатов химического анализа. Кроме того, в гистограмму включены результаты для 15 образцов продуктов цементного производства. Содержание SiO₂ в образцах колебалось от 8 до 80%. Как видим, после введения поправок на поглощение и возбуждение отклонения симметричны по знаку и их распределение близко по форме к нормальному закону распределения.

СПОСОБ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОПРАВК ДЛЯ АНАЛИЗА БЛИЗКИХ ПО СОСТАВУ ОБРАЗЦОВ

Если состав анализируемых образцов изменяется несущественно и анализ ведется по эталонам, идентичным образцам, то можно использовать упрощенное теоретическое выражение для интенсивности [234, 248]. Наиболее полно эти требования выполняются для продуктов металлургической индустрии, где в настоящее время для каждой марки стали имеется довольно много эталонных образцов. Поэтому данный способ применяется в основном при анализе сталей и руд.

Воспользуемся формулой Тейлора, которая позволяет вычислять с заданной точностью значения функции $f(x)$, если известны $f(a)$, $f'(a)$, $f''(a)$ и т. д. в точке $x=a$. Если обозначить $I_A = f(x)$, $I_A^{\text{эт}} = f(a)$, то

$$I_A = I_A^{\text{эт}} + \frac{1}{1!} \sum_j \frac{\partial I_A^{\text{эт}}}{\partial C_j} (C_j - C_j^{\text{эт}}) + \frac{1}{2!} \sum_j \frac{\partial^2 I_A^{\text{эт}}}{\partial C_j^2} (C_j - C_j^{\text{эт}})^2 + \dots \quad (4.45)$$

В первом приближении

$$I_A = I_A^{\text{эт}} + \sum_j \frac{\partial I_A^{\text{эт}}}{\partial C_j} (C_j - C_j^{\text{эт}}). \quad (4.46)$$

Подставим в (4.46) значение

$$I_A^{\text{эт}} = C_A^{\text{эт}} F_A^{\text{эт}} (1 + \gamma_A^{\text{эт}}). \quad (4.47)$$

Тогда

$$\begin{aligned} I_A &= C_A^{\text{эт}} F_A^{\text{эт}} (1 + \gamma_A^{\text{эт}}) + F_A^{\text{эт}} (1 + \gamma_A^{\text{эт}}) (C_A - C_A^{\text{эт}}) + \\ &+ C_A^{\text{эт}} \sum_j \frac{\partial [F_A^{\text{эт}} (1 + \gamma_A^{\text{эт}})]}{\partial C_j^{\text{эт}}} (C_j - C_j^{\text{эт}}) = F_A^{\text{эт}} \times \\ &\times (1 + \gamma_A^{\text{эт}}) C_A + C_A^{\text{эт}} \sum_j \frac{\partial [F_A^{\text{эт}} (1 + \gamma_A^{\text{эт}})]}{\partial C_j^{\text{эт}}} (C_j - C_j^{\text{эт}}). \end{aligned} \quad (4.48)$$

Разделив выражение (4.48) на (4.47), получим:

$$\frac{I_A}{I_A^{\text{эТ}}} = \frac{C_A}{C_A^{\text{эТ}}} + \frac{1}{F_A^{\text{эТ}}(1 + \gamma_A^{\text{эТ}})} \sum_j \frac{\partial [F_A^{\text{эТ}}(1 + \gamma_A^{\text{эТ}})]}{\partial C_j^{\text{эТ}}} (C_j - C_j^{\text{эТ}}). \quad (4.49)$$

Откуда

$$C_A = C_A^{\text{эТ}} \frac{I_A}{I_A^{\text{эТ}}} \times \left[1 - \frac{I_A^{\text{эТ}}}{I_A F_A^{\text{эТ}}(1 + \gamma_A^{\text{эТ}})} \sum_j \frac{\partial [F_A^{\text{эТ}}(1 + \gamma_A^{\text{эТ}})]}{\partial C_j^{\text{эТ}}} (C_j - C_j^{\text{эТ}}) \right]. \quad (4.50)$$

При использовании калибровочной кривой величина

$$Q_A = I_A^{\text{эТ}} / I_A F_A^{\text{эТ}} (1 + \gamma_A^{\text{эТ}}) \quad (4.51)$$

характеризует ее наклон. Обозначим

$$\partial [F_A^{\text{эТ}}(1 + \gamma_A^{\text{эТ}})] / \partial C_j^{\text{эТ}} = a_j. \quad (4.52)$$

и

$$Q_A a_j = A_{Aj}. \quad (4.53)$$

Тогда

$$C_A = C_A^{\text{эТ}} \frac{I_A}{I_A^{\text{эТ}}} \left[1 - \sum_j A_{Aj} (C_j - C_j^{\text{эТ}}) \right], \quad (4.54)$$

где в общем случае

$$A_{Aj} = Q_A \left[(1 + \gamma_A^{\text{эТ}}) \frac{\partial F_A^{\text{эТ}}}{\partial C_j^{\text{эТ}}} + F_A^{\text{эТ}} \frac{\partial \gamma_A^{\text{эТ}}}{\partial C_j^{\text{эТ}}} \right]. \quad (4.55)$$

Сопоставив формулы (4.54) и (4.2), увидим, что полная поправка на различие матриц пробы и эталона

$$\Delta_A = \left[1 - \sum_j A_{Aj} (C_j - C_j^{\text{эТ}}) \right] \quad (4.56)$$

и структурно строго не разделяется на две поправки: κ_{1A} и κ_{2A} .

На рис. 41, а, б сравниваются рассчитанные по формулам (4.54) и (1. 128) интенсивности для NiK_α - и CrK_α -

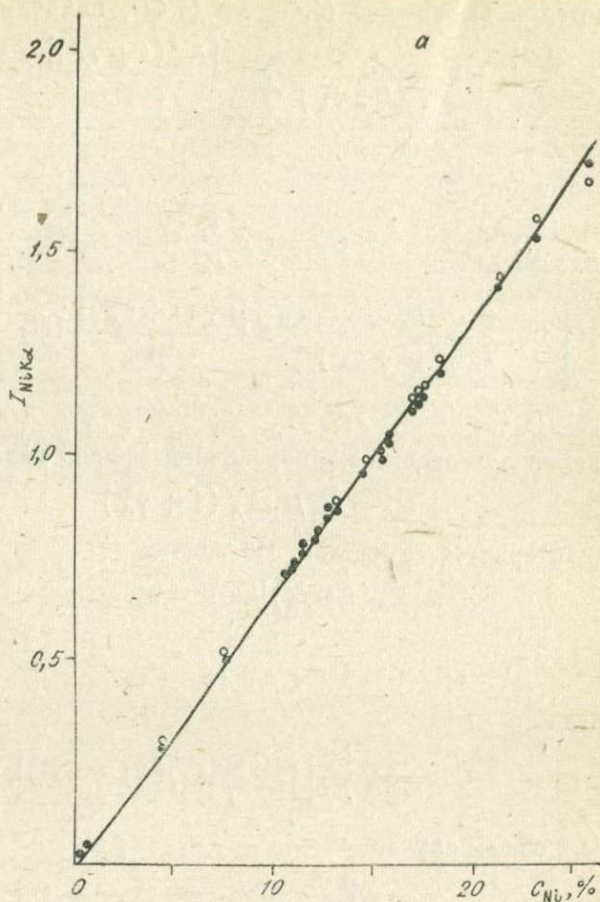
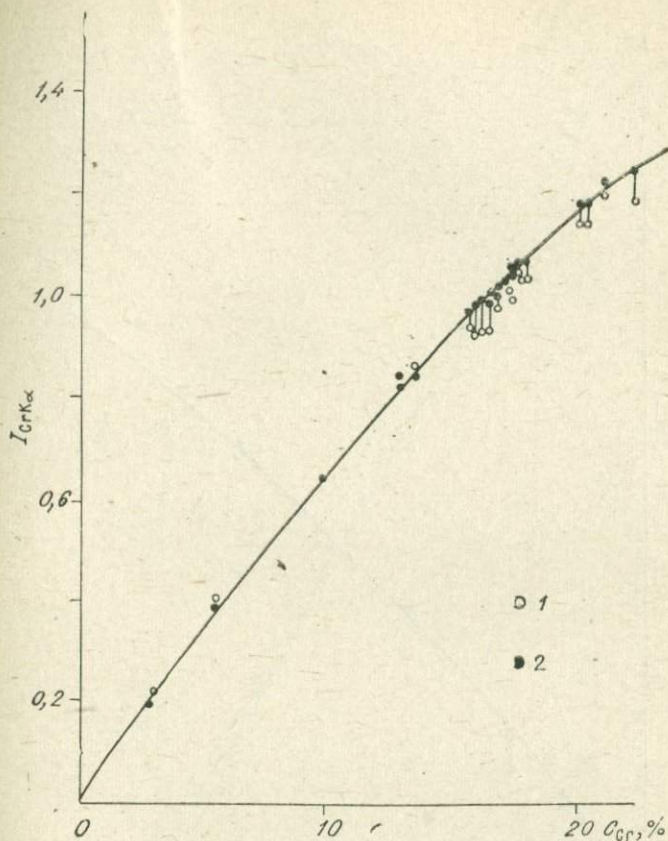


Рис. 41. Аналитические графики Ni (а), Cr (б, в) и
1 — экспериментальные величины;

линий [234]. Коэффициенты A_{Aj} определялись по следующей формуле:

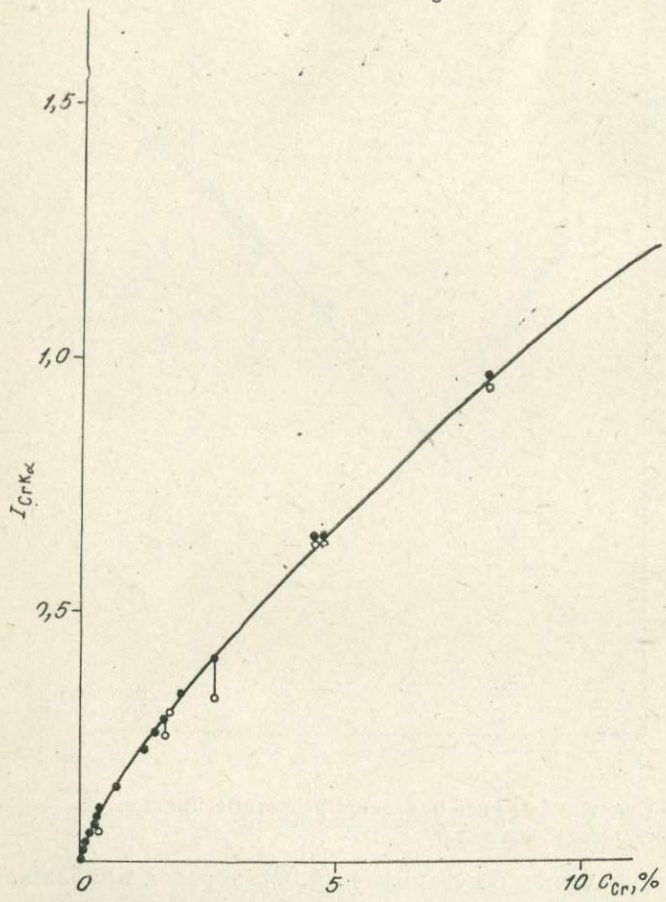
$$A_{Aj} = \frac{\partial I_A^{\text{от}}}{\partial C_j^{\text{от}}} = \frac{W_q^A}{\sin \psi} \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} \frac{I_{\lambda} \mu_{\lambda}^A C_A}{(\chi_{\lambda} + \chi_A)^2} [-(\chi_{\lambda}^j + \chi_A^j)] d\lambda. (4.57)$$

Сопоставление формулы (4.57) с (4.55) показывает, что в формуле (4.57) не учтено довозбуждение.

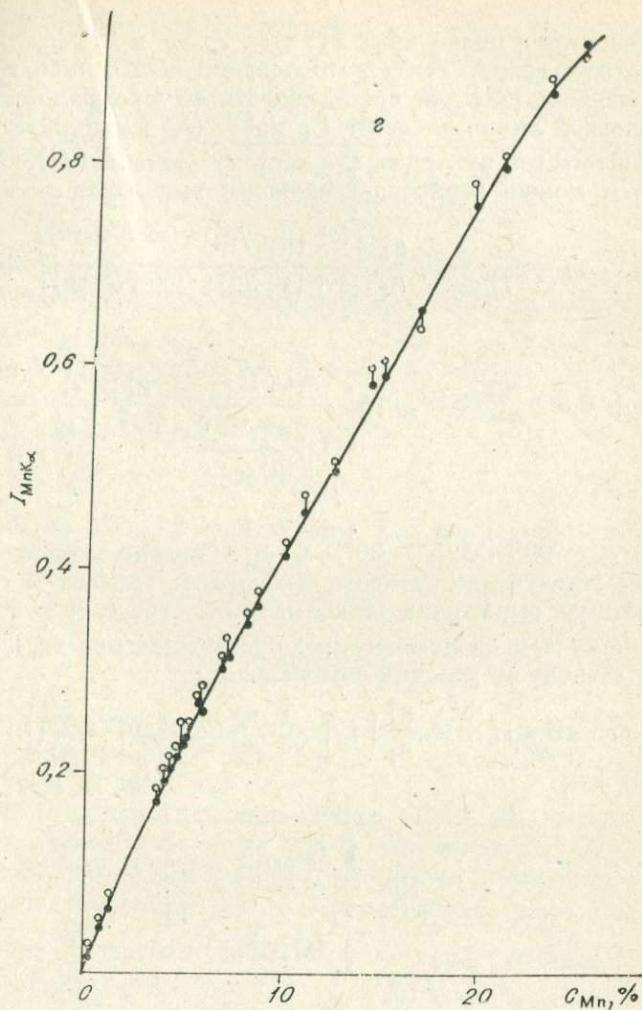


Mn(2). Сплошной линией показаны расчетные кривые.
 1 — то же, после исправления.

Исправление по формуле (4.57) хорошо приближает измеренные интенсивности к теоретически рассчитанным (см. рис. 41, в, 2), и линейное приближение в данном случае достаточно близко к общей зависимости. Анализ теоретически рассчитанных коэффициентов A_{Aj} и экспериментально найденных с помощью множественной регрессии показал, что первые — лишь приблизительные оценки последних. Тем не менее, вследствие малости величин $A_{Aj}^- (C_i - C_j^{от})$ результаты получаются сопоставимыми.



Анализ различных типов материалов при использовании коэффициентов A_{Aj} , рассчитанных по формуле (4.57), приводит в ряде случаев к неудовлетворительным результатам. По-видимому, расчетные A_{Aj} следует рассматривать как исходную информацию для калибровки регрессий. Для анализа необходимо использовать уточненные с помощью регрессии коэффициенты A_{Aj} .



**СПОСОБ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОПРАВК
С ПЕРЕМЕННЫМ УГЛОМ ОТБОРА
ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Рассмотрим пробу, состоящую из элементов $A, B, C, \dots, i, j, \dots, N$. Обозначим эффективные длины волн возбуждающего спектра для чистых элементов и

элементов в пробе через $\tilde{\lambda}_A, \tilde{\lambda}_B, \dots, \tilde{\lambda}_N$ и $\tilde{\lambda}_A, \lambda_B, \dots, \tilde{\lambda}_N$ соответственно. Тогда на основании обобщенной теоремы о среднем [53] для интенсивности флуоресценции аналитической линии элемента i в пробе (I_i) в единицах интенсивности той же линии для чистого элемента (I_i^i), согласно (3.7), можно записать следующее выражение:

$$r_i = \frac{I_i}{I_i^i} = C_i \frac{\mu_i^i}{\mu_i} \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_{\tilde{\lambda}_i}^i}{\mu_i^i} \right) \cdot (\cos \beta / \cos \alpha) \right]}{\left[1 + \left(\frac{\mu_{\tilde{\lambda}_i}^i}{\mu_i^i} \right) \cdot (\cos \beta / \cos \alpha) \right]} +$$

$$+ 0,5 C_i \sum_m C_m W_m p_i^m \tau_m^i \frac{L(\tilde{\lambda}_i)}{1 + \frac{\mu_{\tilde{\lambda}_i}^i \cos \beta}{\mu_i^i \cos \alpha}} \cdot \frac{\mu_i^i}{\cos \beta} \cdot \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^m} I_\lambda \tau_{\lambda m} d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^i} I_\lambda \tau_{\lambda i} d\lambda}, \quad (4.58)$$

где $\alpha = 90^\circ - \varphi$; $\beta = 90^\circ - \psi$; m — индекс элемента в матрице, излучение которого возбуждает элемент i . Экстраполируя выражение (4.58) на угол отбора $\beta = 90^\circ$, для r_i получаем следующее предельное значение r_i^* которое, не зависит от условий возбуждения;

$$r_i^* = \lim_{\beta \rightarrow 90^\circ} r_i = C_i \frac{\mu_i^i}{\mu_i} \left(1 + \frac{1}{5} \sum_m C_m W_m p_i^m \frac{\mu_m^i \mu_m^m}{\mu_m \mu_i^i} \right), \quad (4.59)$$

так как

$$\lim_{\beta \rightarrow 90^\circ} \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^m} I_\lambda \tau_{\lambda m} d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^i} I_\lambda \tau_{\lambda i} d\lambda} = \frac{\mu_m^m}{\mu_i^i} \quad (4.60)$$

и

$$\lim_{\beta \rightarrow 90^\circ} L_{\tilde{\lambda}_i} = (2/5) / \mu_m.$$

Аналогичное выражение можно записать и для предельного значения интенсивности флуоресценции аналитической линии элемента j :

$$r_j^* = \lim_{\beta \rightarrow 90^\circ} r_j = C_j \frac{\mu_j^j}{\mu_j} \left(1 + \frac{1}{5} \sum_n C_n W_n p_j^n \frac{\mu_n^i \mu_n^n}{\mu_n \mu_j^j} \right), \quad (4.61)$$

Поделив (4.59) на (4.61) и выразив C_i через C_j , найдем

$$C_i = \frac{r_i^*}{r_j^*} C_j \frac{\mu_i}{\mu_j} \frac{\mu_j^j}{\mu_i^i} \frac{\left(1 + \frac{1}{5} \sum_n C_n W_n P_j^n \frac{\mu_n^j \mu_n^n}{\mu_n \mu_j^j}\right)}{\left(1 + \frac{1}{5} \sum_m C_m W_m P_i^m \frac{\mu_m^i \mu_m^m}{\mu_m \mu_i^i}\right)}. \quad (4.62)$$

Если за элемент j выбран элемент с наибольшим атомным номером в пробе, то выражение (4.62) упрощается:

$$C_i = \frac{r_i^*}{r_j^*} C_j \frac{\mu_j^j}{\mu_i^i} \frac{\mu_i}{\mu_j} \left(1 + \frac{1}{5} \sum_m C_m W_m P_i^m \frac{\mu_m^i \mu_m^m}{\mu_m \mu_i^i}\right)^{-1}, \quad (4.63)$$

так как в этом случае

$$r_j^* = C_j (\mu_j^j / \mu_j). \quad (4.64)$$

Сопоставляя (4.63) с (4.3), видим, что поправки k_{1i} и k_{2i} равны соответственно:

$$k_{1i} = \mu_i \mu_j^j / (\mu_j \mu_i^i);$$

$$k_{2i} = \left(1 + 0,2 \sum_m C_m W_m P_i^m \frac{\mu_m^i \mu_m^m}{\mu_m \mu_i^i}\right)^{-1}. \quad (4.65)$$

Таким образом, экстраполирование на скользящий угол отбора упростило вид поправок, исключив зависимость их от условий возбуждения.

Записав выражения, аналогичные (4.63), для концентраций всех элементов, кроме j , получаем систему из $(N-1)$ уравнений типа (4.63) и (4.64). Эта система автоматически дополняется условием $\sum_i C_i = 1$, которое либо само является N -ым уравнением системы, если концентрация элемента j определяется как $C_j = 1 - \sum_{i \neq j} C_i$, либо используется в качестве нормирующего условия для правильного расчета массовых коэффициентов поглощения.

Система решается методом последовательных приближений. За нулевые приближения берутся концентрации, полученные прямым сопоставлением предельных значений интенсивностей:

$$C_{i0} = C_j (r_i^* / r_j^*). \quad (4.66)$$

В процессе итераций они исправляются на поглощение и возбуждение матрицей. Сложность методики заключается в том, что интенсивность флуоресценции при скользящем угле отбора близка к нулевому значению и измерить ее точно экспериментально весьма сложно [144, 146, 147]. Поэтому приходится изыскивать пути определения предельных значений интенсивности.

Методика получения предельных значений интенсивностей r^* заключается в том [140], что при нескольких углах β (минимум при двух) измеряются величины $r(\beta)$, а r^* определяется экстраполированием кривой $r=r(\beta)$ на угол $\beta = 90^\circ$. Авторы сконструировали прибор, позволяющий измерять интенсивности флуоресценции при углах β в интервале от 60 до 85° . Сопоставление расчетных зависимостей $r = r(\beta)$ и экспериментально определенных отношений r_i и r_{ij} для элементов тройной системы $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{Ni}$ показывает их весьма удовлетворительное совпадение (рис. 42); максимальное расхождение не превышает $1,5 - 2\%$. В работе [129] описано опытное устройство, обеспечивающее требуемую вариацию геометрии «первичный пучок — проба — флуоресцентное излучение». В принципе, существуют две возможности для изменения угла β : а) вокруг неподвижной пробы вращается спектрометр (соллер, кристалл и счетчик); б) проба вращается относительно хода луча. Различие этих двух конструктивных возможностей состоит в том, что в случае а) угол падения остается постоянным, в то время как в случае б) варьируются оба угла, постоянной остается их сумма.

Таким образом, во втором случае ход кривой зависимости относительной интенсивности от угла β менее искривлен, благодаря чему облегчается экстраполяция и повышается точность определения r^* .

Для флуоресцентного спектрометра PW-1540 был разработан специальный держатель проб, измеритель углов которого охватывает область углов $\beta = 56-90^\circ$. Ошибка воспроизводимости измерения относительных интенсивностей при $\beta = 86^\circ$ не превышала 1% , при этом около $0,4\%$ были обусловлены статистикой счета. Основные источники ошибок — неопределенности значений μ , W и p (см. (4.65)).

Авторы [145] предварительно по чистым элементам экспериментально определили и табулировали значения величин W_i , p_i^i .

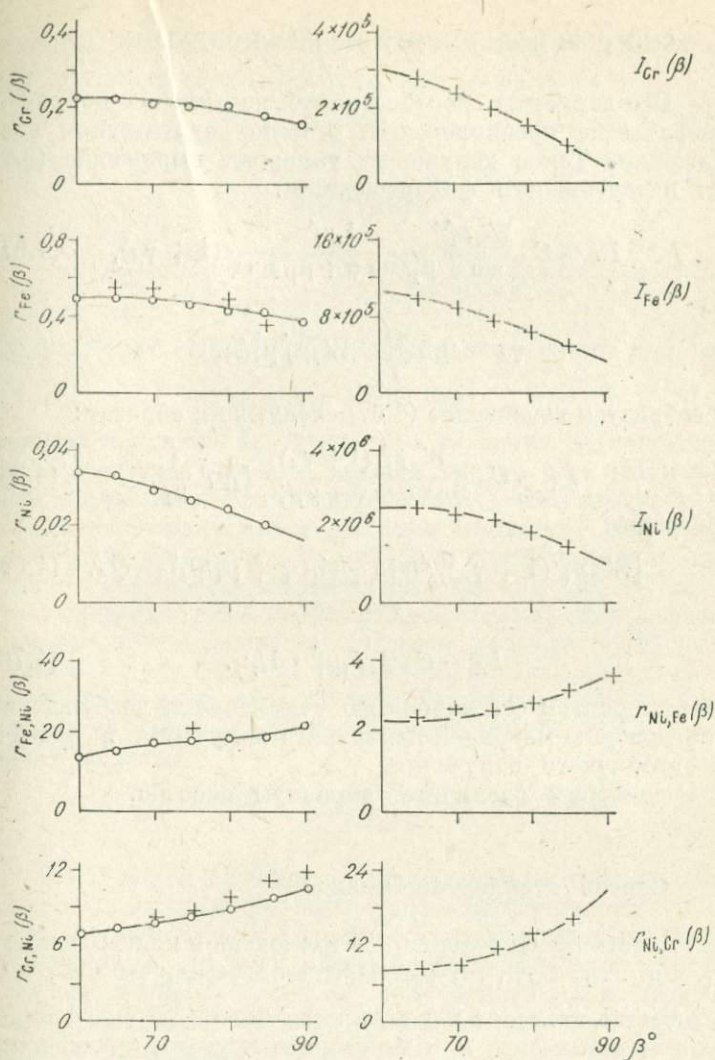


Рис. 42. Сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей $r_i(\beta)$ и $r_{ij}(\beta)$ (o — расчетные, + — экспериментальные).

СПОСОБЫ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОПРАВК

Все варианты способов полуэмпирических поправок основаны на предположении о монохроматическом возбуждении. Такое допущение упрощает выражение (3.7) для интенсивности флуоресценции:

$$I_A = C_A \frac{W_{Ap_i^A}}{\sin \varphi} \frac{I_i \mu_i^A}{\mu_l / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi} (1 + \gamma_A), \quad (4.67)$$

где

$$\gamma_A = 0,5 \sum_j C_j W_j \mu_j^A \mu_i^j L_j.$$

Преобразуем выражение (4.67) следующим образом:

$$I_A = C_A \frac{W_{Ap_i^A} (1 + \gamma_A)}{\sin \varphi / \sin \psi + \mu_l / \mu_i} I_i \mu_i^A \frac{1}{\mu_i}. \quad (4.68)$$

Обозначим

$$[W_{Ap_i^A} (1 + \gamma_A)] / (\sin \varphi / \sin \psi + \mu_l / \mu_i) = Q_A. \quad (4.69)$$

Тогда

$$I_A = C_A Q_A I_i \mu_i^A \cdot 1 / \mu_i. \quad (4.70)$$

Коэффициентом Q_A полностью учитываются возбуждение и поглощение матрицей первичного излучения и частично—вторичного излучения.

Рассмотрим различные варианты способа.

Способ стандартов-бинаров

Пусть проба содержит N элементов в концентрациях $C_A, C_B, \dots, C_J, \dots, C_N$. Предполагается, что $\sum_j C_j = 1$.

В качестве эталонов используются бинарные смеси определяемого элемента A и некоторого другого, имеющегося в пробе, например, элемента J . На основании (4.70) для отношения интенсивностей аналитической линии элемента A в пробе (I_A) и эталоне-бинаре (I_A^{AJ}) можно записать следующее выражение:

$$\frac{I_A}{I_A^{AJ}} = \frac{Q_A}{Q_A^{AJ}} \frac{\mu_i^{AJ}}{\mu_i}, \quad (4.71)$$

так как концентрации элемента A в пробе C_A и бинаре C_A^{AJ} предполагаются равными. Следовательно,

$$I_A = I_A^{AJ} k_{1A} \cdot k_{2A}, \quad (4.72)$$

где

$$k_{1A} = \mu_i / \mu_i^{AJ};$$

$$k_{2A} = \frac{Q_A}{Q_A^{AJ}} = \frac{(1 + \gamma_A)}{(1 + \gamma_A^{AJ})} \frac{\sin \varphi / \sin \psi + \mu_i^{AJ} / \mu_i^{AJ}}{\sin \varphi / \sin \psi + \mu_i / \mu_i}. \quad (4.73)$$

Сопоставляя (4.72) с (4.1), видим, что полная поправка

$$\Delta_A = \kappa_{1A} k_{2A}, \quad (4.74)$$

причем поправка k_{1A} учитывает различие поглощающих характеристик пробы и эталона только для вторичного излучения. Все остальные эффекты (возбуждение и поглощение первичного и частично вторичного излучений) включены в поправку k_{2A} , которая определяется эмпирически с помощью проб известного состава [35, 71, 72].

Уравнение типа (4.72) можно записать для каждого определяемого элемента. С учетом условия (4.10) получается система $(N + 1)$ уравнений, которая решается методом последовательных приближений. Для обеспечения сходимости итерационного процесса поправку k_{1A} можно преобразовать:

$$k_{1A} = 1 + \frac{1}{\mu_A^{AJ}} \sum_{j \neq J, A} (\mu_i^j - \mu_i^J) C_j. \quad (4.75)$$

За нулевые значения концентраций берутся концентрации, найденные по измеренным интенсивностям с помощью аналитических графиков, построенных по бинарным смесям для всех определяемых элементов. Второй компонент бинарных смесей выбирается таким, чтобы обеспечивалась максимально возможная близость составов проб и эталонов.

Итерационный процесс расчета в данном случае можно интерпретировать как использование переменного эталона, концентрация определяемого элемента в котором уточняется и приближается к концентрации в анализируемом материале по мере уточнения его состава.

Примеры анализа. Определение основных порообразующих элементов в различных горных породах [36, 37].

Результаты анализа международных стандартов

Стандарт	Химический состав, %							
	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CaO		Fe ₂ O ₃	
	I	II	I	II	I	II	I	II
BM	51,23	51,44	17,10	17,12	6,76	7,08	10,85	10,91
GM	73,86	73,84	13,13	13,13	0,93	0,99	1,70	1,70
TB	62,89	62,88	21,20	21,20	0,21	0,22	7,58	7,58
GA	71,47	71,43	14,85	14,86	2,53	2,66	2,60	2,61
GH	76,41	76,40	12,55	12,55	0,73	0,76	1,14	1,15
BR	39,92	39,78	11,14	11,17	14,67	14,38	14,56	13,90
BM	52,06		17,37		6,85		10,20	
Базальт	51,79÷52,33		16,85÷17,89		6,54÷7,17		9,93÷10,58	
GM	73,67		13,79		1,17		2,13	
Гранит	73,38÷73,96		13,43÷14,17		0,98÷1,36		1,89÷2,35	
TB	62,67		21,79		0,41		7,23	
Песчаник	62,35÷63,00		21,23÷22,32		0,24÷0,57		6,95÷7,51	
GA	70,56		14,81		2,55		2,82	
Гранит	70,11÷71,02		14,48÷15,14		2,43÷2,67		2,53÷3,12	
GH	76,20		12,68		0,73		1,40	
Гранит	75,72÷76,68		12,36÷12,99		0,58÷0,87		1,09÷1,71	
BR	39,80		10,74		14,33		13,45	
Базальт	39,26÷40,34		10,17÷11,31		14,01÷14,65		12,99÷13,91	

Способ стандартов-бинаров был использован для определения основных породообразующих элементов в горных породах разнообразного состава от гранитов до базальтов. Содержания определяемых элементов в них изменялись в пределах 40—95% SiO₂ и практически от нуля до 30% Al₂O₃; 10% MgO; 1,5÷2% P₂O₅; 8% K₂O; 5% TiO₂; 0,5% MnO и 15% CaO и Fe₂O₃.

Предварительно исследовалась зависимость поправок k_{2A} для всех определяемых элементов от химического состава анализируемых проб и оценена правильность способа. Исследования показали, что для условий возбуждения и регистрации спектра флуоресценции квантометров типа ФРК-16, КРФ-11 поправки k_{2A} в первом приближе-

нии можно считать постоянными для всех типов указанных пород.

В табл. 15 сведены значения концентраций SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и Fe_2O_3 в международных стандартных образцах горных пород, использованных для оценки правильности способа, и результаты рентгено-спектрального определения. Последние получены при всех k_{2A} , равных средним значениям (I) и k_{2A} , найденных по нулевым приближениям с использованием расчетных зависимостей поправок k_{2A} от химического состава исследуемого материала (II). Учет зависимостей k_{2A} от химического состава не привел к заметному улучшению результатов. Расхождение полученных концентраций с истинными характеризуется коэффициентами вариации 3,0; 1,0; 4,7 и 7,0 отн. % соответственно для SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и Fe_2O_3 и лежит в пределах ошибок, допускаемых сравниваемыми методами.

Сопоставление (табл. 16) результатов анализа, полученных на 10-канальном квантметре КРФ-11, с паспортными данными показывает, что для всех элементов расхождение не выходит за допустимые пределы.

Таблица 16
Сопоставление рентгеноспектральных определений (I) с паспортными данными (II)

Проба	Al_2O_3		SiO_2		K_2O		CaO		TiO_2		MnO		Fe_2O_3		MgO	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
GA	14,63	14,77	69,71	69,13	4,07	3,98	2,52	2,48	0,38	0,35	0,09	0,084	2,79	2,72	1,00	1,03
GH	12,68	12,39	76,20	75,84	4,85	4,68	0,73	0,74	0,40	0,05	0,05	0,05	4,40	4,23	0,43	0,40
BR	10,74	10,40	39,80	39,84	1,47	1,41	14,33	14,14	2,80	2,86	0,21	0,19	13,45	13,07	13,65	13,34
GM	13,78	13,69	73,67	74,33	4,69	4,82	1,17	1,09	0,22	0,19	0,05	0,04	2,42	2,42	0,43	0,61
TB	21,78	22,12	62,67	64,14	3,99	4,17	0,41	0,27	0,98	0,99	0,05	0,05	7,23	7,26	2,05	2,11
BM	17,37	17,83	52,07	53,17	0,22	0,20	0,85	0,85	1,21	1,26	0,16	0,15	10,26	10,11	7,89	8,19
ДИМ	14,27	14,64	58,53	58,11	2,06	2,11	6,44	6,50	1,25	1,29	0,14	0,14	11,73	11,33	3,21	3,25
МИВ	21,80	21,38	58,25	57,76	6,16	5,79	4,18	4,08	0,41	0,39	0,42	0,13	3,43	2,89	0,38	0,35
Рыжик	15,68	15,21	65,02	64,03	3,99	3,88	4,09	4,01	0,55	0,53	0,16	0,16	5,37	5,17	1,96	2,02

Следует отметить, что этот способ хорошо работает при анализе однотипных материалов. При анализе более разнообразных по составу материалов начинает проявляться методическая ошибка из-за отклонения истинной поправки k_{2A} от используемой средней и ряда других факторов [36].

Анализ рудо-минерало-металлических композиций [49]. Способ стандартов-бинаров был использован также для анализа контрольных образцов шихты электродных покрытий карбонатно-флюоритного типа, приготовленных из порошкообразных смесей известняка, плавикового шпата, кварцевого песка, ферросплавов, рутила и железного порошка. Для устранения влияния размера зерен были подобраны компоненты близкого гранулометрического состава с известным химическим составом. Интенсивности K_{α} -линий Fe, Mn, Ti, Ca измерялись на вакуумном спектроdifрактометре «Гейгерфлекс». Флуоресценция возбуждалась трубкой с W-зеркалом анода при 40—45 кВ и 30 мА. Сопоставление результатов рентгеноспектрального анализа пяти контрольных образцов с составами, рассчитанными по данным химического анализа, показало, что расхождение не выходит за пределы ошибок сравниваемых методов.

Способ калибровки с полуэмпирическими коэффициентами

Основной недостаток способа стандартов-бинаров — необходимость готовить сравнительно много искусственных бинарных смесей, что не всегда представляется возможным. Вариант способа полуэмпирических поправок свободен от этого недостатка [81]. Это достигается тем, что в качестве эталона используется многокомпонентная проба хорошо известного состава.

Пусть $C_A, C_B, \dots, C_C, \dots, C_N$ и $C_A^{\text{эт}}, C_B^{\text{эт}}, C_C^{\text{эт}}, \dots, C_N^{\text{эт}}$ соответственно концентрации элементов в пробе и эталоне. Тогда на основании (4.68) для C_A получаем следующее выражение:

$$C_A = \frac{I_A}{I_A^{\text{эт}}} C_A^{\text{эт}} k_{1A} k_{2A}, \quad (4.76)$$

где I_A , $I_A^{\text{эт}}$ — интенсивность аналитической линии элемента A соответственно в пробе и эталоне;

$$k_{1A} = \mu_i / \mu_i^{\text{эт}}; \quad (4.77)$$

$$k_{2A} = \frac{Q_A^{\text{эт}}}{Q_A} = \frac{(1 + \gamma_A^{\text{эт}})}{(1 + \gamma_A)} \cdot \frac{\sin \varphi / \sin \psi + \mu_l / \mu_i}{\sin \varphi / \sin \psi + \mu_l^{\text{эт}} / \mu_i^{\text{эт}}}. \quad (4.78)$$

Поглощение вторичного излучения матрицей учитывается поправкой κ_{1A} . Возбуждение и поглощение первичного и частично вторичного излучений матрицей выпадает на долю экспериментально определяемой поправки κ_{2A} . Таким образом, по сравнению с аналогичной поправкой в способе стандартов-бинаров, где эффект поглощения первичного излучения существенно учитывается с помощью аналитических графиков, на данную поправку выпадает большая нагрузка по учету химического состава проб.

Система уравнений (4.76) вместе с условием (4.10) решается методом итерации. Для обеспечения сходимости поправка κ_{1A} может быть представлена в виде

$$k_{1A} = \frac{\mu_i^A}{\mu_i^{\text{эт}}} + \sum_{j \neq A}^N \frac{\mu_i^j - \mu_i^A}{\mu_i^{\text{эт}}} C_j, \quad (4.79)$$

где μ_i^A , μ_i^j — массовые коэффициенты поглощения аналитической линии элемента A соответственно элементами A и j . За нулевые приближения берутся концентрации, найденные прямым сопоставлением с эталоном.

Практическая реализация метода предусматривает предварительное исследование довольно сложной зависимости экспериментально определяемой поправки κ_{2A} непосредственно от химического состава и соотношения составов анализируемого материала и эталона. Правильность способа преимущественно зависит от того, как эта поправка следит за составом проб.

Данный способ полумпирических поправок можно использовать в двух вариантах. При незначительных изменениях состава анализируемого материала можно пользоваться постоянными значениями поправок κ_{2A} . Если концентрации анализируемых элементов изменяются в широких пределах и требуется высокая точность определений, то поправки κ_{2A} в процессе расчета уточняются с помощью предварительно найденных зависимостей.

Сопоставление рентгеноспектральных результатов (I) с данными химического анализа (II)

№пробы	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		MgO		CaO		Na ₂ O		K ₂ O		TiO ₂		MnO	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1	60,90	60,50	49,43	49,70	6,60	6,46	4,77	4,78	3,58	3,88	3,55	3,43	3,00	3,09	1,06	0,98	0,093	0,09
2	62,01	62,14	17,50	17,98	7,83	7,18	2,13	2,12	2,31	2,35	2,06	2,09	4,96	4,94	1,07	1,41	0,125	0,09
3	59,29	59,41	17,83	18,01	8,65	8,02	2,44	2,46	2,99	3,15	1,49	1,54	5,99	6,03	1,21	1,29	0,126	0,09
4	64,08	64,83	16,47	16,35	7,29	6,64	1,76	1,75	2,37	2,49	2,50	2,50	4,40	4,38	1,02	0,98	0,104	0,08
5	59,27	58,86	20,08	20,05	8,17	8,33	2,12	2,11	0,68	0,92	2,10	2,13	5,99	6,06	1,44	1,43	0,161	0,15

Примеры анализа. Анализ силикатных материалов [174]. Авторы использовали данный способ анализа для определения основных породообразующих элементов в силикатах, полагая, что влияние химического состава проб в основном может быть отнесено за счет различия μ_i и $\mu_i^{ст}$. Поэтому поправка κ_{2A} бралась равной 1 для всех определяемых элементов. Ниже приводятся состав международного стандарта гранита G — 1, рассчитанный при использовании в качестве эталона диабаза W — 1 (первая строка) и химические данные (вторая строка):

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
$C_{рентг}$	73,012	14,46	1,927	0,409	1,43
$C_{хим}$	72,93	14,29	1,970	0,390	1,37
	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	
$C_{рентг}$	3,469	5,031	0,237	0,0242	
$C_{хим}$	3,330	5,45	0,240	0,0270	

Значительное расхождение между $C_{рентг}$ и $C_{хим}$ для Fe, K и Ca авторы отнесли за счет возможной неточности величин массовых коэффициентов поглощения и несоблюдения равенства $\kappa_{2A} = 1$ при таком большом перепаде концентраций, какой имеет место для этих двух стандартов (например, 10,9 и 1,37% CaO соответственно в W = 1 и G = 1). Для уточнения полученных результатов найденные $C_{рентг}$ исправлялись по уравнению

$$C_{ист} = aC_{рентг}^2 + bC_{рентг} + c,$$

параметры a , b и c которого определялись методом наименьших квад-

ратов по пробам известного и близкого к анализируемому состава.

Результаты анализа ряда силикатных образцов были сопоставлены с данными химического анализа (табл. 17).

По ряду элементов (Fe, Ca, Mn) наблюдаются систематические расхождения. Их можно объяснить лишь либо неверным значением концентраций этих элементов в эталоне, либо неправильным способом учета поправки κ_{2A} .

Анализ трех- и четырехкомпонентных смесей [8].

Исследовав зависимости κ_{2A} от состава для 3- и 4-компонентных смесей $\text{NiCO}_3 - \text{ZnO} - \text{GeO}_2 - (\text{NH}_4)_2 \text{MnO}_4$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, авторы пришли к выводу, что их можно аппроксимировать линейными зависимостями $k_{2A} = f(\alpha)$, где $\alpha = \sum_{i \neq A} C_i$ — сумма концентраций всех, кроме A, компонентов образца.

Стандартные отклонения экспериментальных значений поправок κ_{2A} от найденных с помощью прямолинейных зависимостей составили для NiK_α -, ZnK_α -, GeK_α - и MnK_α -линий соответственно 1,7; 1,6; 1,7 и 1,4%.

Для NbK_α -линии зависимость $k_{2A} = f\left(\sum_{i \neq A} C_i\right)$ четко не просматривается. Ориентировочно ее можно аппроксимировать линейными зависимостями после разбиения диапазона суммы концентраций $\sum_{i \neq A} C_i$ на два интервала.

Анализ смесей $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ показал, что введение зависимостей $\kappa_{2A} = f(\sum C_i)$ существенно улучшает правильность результатов.

Способ внешнего стандарта с поправкой на поглощение аналитической линии

Аналитический график, построенный по эмпирическим интенсивностям, есть функция, значение которой в точке $(I_A^{\text{эт}}, C_A^{\text{эт}})$ равно

$$I_A^{\text{эт}} = \kappa C_A^{\text{эт}} F(\mu_\lambda, \mu_i)_A^{\text{эт}} (1 + \gamma_A^{\text{эт}}), \quad (4.80)$$

где $F(\mu_\lambda, \mu_i)_A$ и γ_A в общем случае определяются выражениями (1.128) и (3.15). Если возбуждение отсутствует [62], то $\gamma_A^{\text{эт}} = 0$ и

$$I_A^{\text{эт}} = \kappa C_A^{\text{эт}} F_A^{\text{эт}}. \quad (4.81)$$

Использование эффективной длины волны $\tilde{\lambda}$ упрощает выражение (1.128) для $F_A^{\text{эТ}}$ к виду

$$F_A^{\text{эТ}} = \frac{\sin \psi}{\mu_i^{\text{эТ}}} \frac{1}{\left(\frac{\mu \tilde{\lambda} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A^{\text{эТ}}}. \quad (4.82)$$

Подставляя (4.82) в (4.80), получим

$$I_A^{\text{эТ}} = \kappa C_A^{\text{эТ}} \cdot \frac{\sin \psi}{\mu_i^{\text{эТ}}} \cdot \frac{(1 + \gamma_A^{\text{эТ}})}{\left(\frac{\mu \tilde{\lambda} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A^{\text{эТ}}}, \quad (4.83)$$

где

$$\kappa = \frac{\sin \psi}{\mu_i^{\text{эТ}}} \frac{(1 + \gamma_A^{\text{эТ}})}{\left(\frac{\mu \tilde{\lambda} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A^{\text{эТ}}}$$

есть тангенс угла наклона аналитического графика в данной точке ($I_A^{\text{эТ}}$, $C_A^{\text{эТ}}$).

Аналогичное (4.83) выражение можно записать для интенсивности I_A пробы

$$I_A = \kappa C_A \frac{\sin \psi}{\mu_i} \frac{(1 + \gamma_A)}{\left(\frac{\mu \tilde{\lambda} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A}. \quad (4.84)$$

Обращение к аналитическому графику предполагает систему равенств:

$$\begin{cases} \mu_i = \mu_i^{\text{эТ}} \\ (1 + \gamma_A) \left(\frac{\mu \tilde{\lambda} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A^{-1} = (1 + \gamma_A^{\text{эТ}}) \left(\frac{\mu \tilde{\lambda} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A^{\text{эТ}}^{-1} \end{cases}. \quad (4.85)$$

Учитывая, что аналитический график строится по эталонам, идентичным исследуемым материалам, и что в

большинстве случаев анализа $\mu_\lambda \ll \mu_i$, можно допустить

$$\begin{cases} \tilde{\lambda} \approx \tilde{\lambda} \\ \gamma_A \approx \gamma_A^{\text{эТ}} \\ \left(\frac{\mu_{\tilde{\lambda}} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A \approx \left(\frac{\mu_{\tilde{\lambda}} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A^{\text{эТ}} \end{cases} \quad (4.86)$$

Следовательно, с определенным приближением второе равенство системы (4.85) всегда выполняется. Первое равенство справедливо очень редко.

Разделив (4.84) на (4.83) и принимая во внимание (4.85) и (4.86), получим следующую формулу для расчета концентрации:

$$C_A = C_{0A} \cdot \kappa_{1A}, \quad (4.86)$$

где $\kappa_{1A} = \mu_i / \mu_i^{\text{эТ}}$ — поправка на поглощение аналитической линии;

$$C_{0A} = C_A^{\text{эТ}} \frac{(1 + \gamma_A)}{(1 + \gamma_A^{\text{эТ}})} \cdot \frac{\left(\frac{\mu_{\tilde{\lambda}} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A^{\text{эТ}}}{\left(\frac{\mu_{\tilde{\lambda}} \sin \psi}{\mu_i \sin \varphi} + 1 \right)_A} \cdot \frac{\mu_i^{\text{эТ}}}{\mu_i}$$

есть концентрация, найденная по аналитическому графику по измеренной интенсивности. Она включает в себя всю гамму матричных эффектов: возбуждение, поглощение первичного и частично вторичного излучений. Последние предполагаются одинаковыми для пробы и эталона, поэтому поправка, учитывающая их, равна единице.

Таким образом, концентрация C_{0A} , определяемая по аналитическому графику, должна быть исправлена на различие массовых коэффициентов поглощения аналитической линии в пробе (μ_{iA}) и эталоне ($\mu_{iA}^{\text{эТ}}$).

Расчет по формуле (4.86) возможен, если известны μ_{iA} и $\mu_{iA}^{\text{эТ}}$; они могут быть найдены косвенно, по поглощению излучения в абсорбенте, или рассчитаны по закону аддитивности методом последовательных приближений. Первый способ реализуется главным образом в коротковолновой области, где легко приготовить однородные и «толстые» абсорбенты [62]. Расчетный способ используется сравнительно редко. Для сокращения объема работы

целесообразно аналитический график строить по эталонам с постоянным $\mu_{iA}^{\text{эТ}}$. Подробные примеры анализа по данному способу можно найти в монографии [62].

• СПОСОБЫ ЭМПИРИЧЕСКИХ ПОПРАВК

Перепишем выражение (4.67) для интенсивности флуоресценции элемента A в пробе, возбужденной монохроматическим излучением:

$$I_A = \frac{kC_A I_l}{\sum_i \frac{(\mu_l^i / \sin \varphi + \mu_A^i / \sin \psi)}{(1 + \gamma_A)} C_i}. \quad (4.87)$$

Используя его и выражение (4.67) для интенсивности $I_A^{\text{эТ}}$ элемента A , возбужденной при идентичных условиях в эталоне, для отношения $I_A / I_A^{\text{эТ}}$ можно записать соотношение

$$\frac{I_A}{I_A^{\text{эТ}}} = \frac{C_A}{C_A^{\text{эТ}}} \frac{(\mu_l / \sin \varphi + \mu_A / \sin \psi)^{\text{эТ}}}{(1 + \gamma_A^{\text{эТ}}) \sum_i \frac{(\mu_l^i / \sin \varphi + \mu_A^i / \sin \psi)}{(1 + \gamma_A)} C_i}. \quad (4.88)$$

Откуда

$$C_A = C_A^{\text{эТ}} (I_A / I_A^{\text{эТ}}) \sum_i \beta_i^A C_i, \quad (4.89)$$

где

$$\beta_i^A = \frac{(\mu_l^i / \sin \varphi + \mu_A^i / \sin \psi) (1 + \gamma_A^{\text{эТ}})}{(\mu_l / \sin \varphi + \mu_A / \sin \psi)^{\text{эТ}} (1 + \gamma_A)}. \quad (4.90)$$

Коэффициенты β_i^A , включающие в себя весь комплекс матричных эффектов, определяются эмпирически.

Это наиболее распространенный вид выражения для концентрации, встречающийся в используемых в настоящее время вариантах способа эмпирических поправок. Многообразие вариантов определяется выбором эталона и связанным с ним способом определения эмпирических поправок β_i^A . Рассмотрим возможные случаи.

Способ Битти — Брисси

В качестве эталонов используются чистые элементы. Тогда выражение для концентрации преобразуется к виду

$$C_A = (I_A/I_A^{100\%}) \sum_i \beta_i^A C_i, \quad (4.91)$$

где

$$\beta_i^A = \frac{(\mu_i^i/\sin \varphi + \mu_A^i/\sin \psi)}{(\mu_i^A/\sin \varphi + \mu_A^A/\sin \psi)(1 + \gamma_A)} \quad (4.92)$$

для всех элементов $i \neq A$;

$$\beta_A^A = 1/(1 + \gamma_A). \quad (4.93)$$

Если пренебречь возбуждением, то

$$\beta_A^A = 1; \beta_i^A = \frac{(\mu_i^i/\sin \varphi + \mu_A^i/\sin \psi)}{\mu_i^A/\sin \varphi + \mu_A^A/\sin \psi}. \quad (4.94)$$

Тогда

$$C_A = (I_A/I_A^{100\%}) \left(1 + \sum_{i \neq A} \beta_i^A C_i\right). \quad (4.95)$$

Как видим (см. (4.94)), коэффициенты β_i^A отражают влияние только одного элемента i на элемент A , независимо от присутствия других элементов. Поэтому они могут быть определены на искусственно приготовленных бинарных смесях известного состава. Число таких смесей должно быть равно

$$N(N - 1)/2, \quad (4.96)$$

где N — число элементов в анализируемой пробе, так как каждая смесь может быть использована для определения двух коэффициентов β_i^A и β_A^i .

Расчитанные по эмпирическим интенсивностям β_i^A отличаются от коэффициентов, найденных с помощью выражения (4.94). Их близость обуславливается близостью $(1 + \gamma_A)$ и $(1 + \gamma_A^i)$. Поскольку эти величины отличаются несущественно, точность анализа с коэффициентами, определенными по такой методике, довольно высока ($\sim 4\%$ [20]). Основные недостатки способа — необходимость применять для каждого определяемого элемента отдельный

эталон и готовить довольно большое число бинарных смесей [18, 114, 178, 187, 249].

Способ анализа по эталону с равным содержанием определяемых элементов

В предположении такого эталона выражение для концентрации преобразуется к виду

$$C_A = (I_A/I_A^{\text{эт}}) \sum_i A_i^A C_i, \quad (4.97)$$

где

$$A_i^A = \frac{(1 + \gamma_A^{\text{эт}})(\mu_i^i/\sin \varphi + \mu_A^i/\sin \psi)}{(1 + \gamma_A) \sum_i (\mu_i^i/\sin \varphi + \mu_A^i/\sin \psi)}. \quad (4.98)$$

Полагая $(1 + \gamma_A) \simeq (1 + \gamma_A^{\text{эт}})$, для коэффициента A_i^A получим следующее выражение:

$$A_i^A = \frac{(\mu_i^i/\sin \varphi + \mu_A^i/\sin \psi)}{\sum_i (\mu_i^i/\sin \varphi + \mu_A^i/\sin \psi)}. \quad (4.99)$$

Коэффициенты A_i^A не зависят от состава и полностью определяются поглощающими характеристиками всех составляющих пробу элементов. Поэтому эмпирически они должны определяться на многокомпонентных пробах [21]. Минимальное число этих проб должно равняться числу определяемых элементов, а их состав должен охватывать возможные вариации состава исследуемых проб, чтобы точнее удовлетворялось условие $\gamma_A = \gamma_A^{\text{эт}}$. Для снижения погрешности значений A_i^A нужно использовать большее число стандартов. При этом система, записанная относительно коэффициентов A_i^A и дополненная условием $\sum_i C_i = 1$, должна решаться методом наименьших квадратов.

Анализ по эталону произвольного состава

Если вариации анализируемых проб незначительны, то за эталон можно брать стандарт, близкий по составу к исследуемым материалам [22]. В этом случае эмпири-

чески определяемые коэффициенты β_i^A уравнения (4.89) изменяются весьма несущественно и определяются на пробах известного состава класса анализируемых материалов. Структура коэффициентов β_i^A определяется выражением (4.90). Преимущество данного варианта способа эмпирических поправок по сравнению с предыдущим — в улучшенной точности.

СПОСОБ АДЕКВАТНЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ПОПРАВOK

С математической точки зрения выражение (4.128) для интенсивности флуоресценции аналитической линии элемента A есть ограниченная непрерывная нелинейная функция состава. Поэтому с любой степенью точности (4.128) можно представить полиномом m -й степени [23, 102, 103]

$$I_A = \alpha_{0A} + \sum_i^N \alpha_i C_i + \sum_{i<j}^N \alpha_{ij} C_i C_j + \sum_i^N \alpha_{ii} C_i^2 + \dots \quad (4.100)$$

или

$$C_A = \beta_{0A} + \sum_i^N \beta_i I_i + \sum_{i<j}^N \beta_{ij} I_i I_j + \sum_i^N \beta_{ii} I_i^2 + \dots \quad (4.101)$$

Уравнения (4.100) и (4.101) аналогичны по структуре. Поэтому в отвлеченных обозначениях можно записать одно уравнение вида

$$y_A = q_{0A} + \sum_i^N q_i x_i + \sum_{i<j}^N q_{ij} x_i x_j + \sum_i^N q_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (4.102)$$

где y_A , x_1 , x_2 , ..., x_N — соответственно интенсивность аналитической линии элемента A и концентрации компонентов пробы (уравнение (4.100)) или соответственно концентрация элемента A и интенсивности аналитических линий составляющих пробу элементов (уравнение (4.101)).

Если уравнение (4.102) адекватно описывает данные эксперимента, то, определив эмпирически на пробах известного состава коэффициенты q_{0A} , q_i , q_{ij} и т. д., его можно использовать для анализа многокомпонентных систем. Хотя уравнение (4.102) получено вне связи с

реальными процессами возбуждения характеристического излучения фотонами, последние учитываются через коэффициенты уравнения.

Перепишем выражение (4.67) для интенсивности флуоресценции элемента A в предположении монохроматического возбуждения в следующем виде:

$$I_A = \sum_i^N \frac{k}{(\mu_l/\sin \varphi + \mu_A/\sin \psi)} C_A C_i + \\ + \sum_i^N \frac{k\gamma_A}{(\mu_l/\sin \varphi + \mu_A/\sin \psi)} C_A C_i, \quad (4.103)$$

так как $\sum_i C_i = 1$.

Сопоставление (4.103) и (4.102) показывает, что коэффициенты q_i обусловлены поглощающими характеристиками, а q_{ij} — совокупностью абсорбционных характеристик и эффекта возбуждения второго порядка. Очевидно, коэффициенты при следующих членах уравнения (4.102) будут включать эффекты возбуждения более высоких порядков. Таким образом, уравнение (4.102) учитывает все матричные эффекты и потому может обеспечить правильный анализ.

Адекватность уравнения (4.102) оценивается с помощью эталонных проб, которые выбираются либо в области, представляющей особый интерес, либо такими, данные для которых можно использовать для построения полинома более высокой степени. Гипотеза адекватности принимается, если математическое ожидание разности экспериментального значения y_A и y_A , полученного по уравнению (4.102), равно нулю. Последнее оценивается с помощью t -критерия.

Выбор калибровочных смесей для определения коэффициентов уравнения (4.102) зависит от вариаций состава анализируемых материалов. Когда изменения матричных эффектов незначимы, основное требование к калибровочным смесям сводится к тому, чтобы концентрации компонентов в них перекрывали область концентраций в неизвестных материалах. Когда матричные эффекты существенны, калибровочные смеси должны выбираться таким образом, чтобы гарантировать реальные

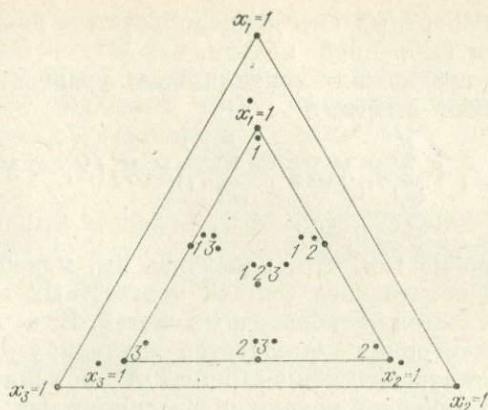


Рис. 43. План трехкомпонентной симплекс-решетки для чистых компонентов и калибровочных смесей.

оценки матричных эффектов и правильные оценки коэффициентов уравнения (4.102). Вероятность выбора оптимальных калибровочных смесей для многокомпонентного анализа случайным образом очень мала. Поэтому они должны выбираться согласно статистически спланированному эксперименту [68].

Шеффе [231] ввел понятие планов симплекс-решетки для экспериментальных ситуаций, относящихся к смесям, где отклик функции y_A (в данном случае рентгеновская интенсивность) зависит только от концентраций компонентов смеси. Составы калибровочных смесей определяются положением точек на симплекс-решетке.

На рис. 43 приведен план симплекс-решетки для трех компонентов. Его вершины соответствуют чистым компонентам ($x_i = 1$). Меньший треугольник внутри треугольника чистых компонентов есть план симплекс-решетки трехкомпонентных смесей. Этот треугольник может иметь любой размер и вид, но полученные из плана калибровочные выражения будут применяться только в областях концентраций, перекрываемых треугольником, или в более общем случае — решеткой. Для линейных моделей калибровочными являются смеси 1^* , 2^* , 3^* , для квадратичных моделей — их бинарные смеси 1^*2^* , 1^*3^* и 2^*3^* . Смесь $1 : 1 : 1$ исход-

ных калибровочных смесей используется для проверки надежности выбранной модели.

Шеффе предложил «каноническое» уравнение для полинома любой степени:

$$y_A = \sum_i^N q_i^* X_i + \sum_{i < j}^N q_{ij}^* X_i X_j + \sum_{i < j}^N \gamma_{ij} X_i X_j (X_i - X_j) + \dots, \quad (4.104)$$

которое удобно тем, что, пользуясь им, можно на основании предполагаемого состава неизвестных материалов рассчитать состав калибровочных смесей. Если X_1, X_2, \dots, X_N — концентрации компонентов анализируемой пробы, то соответствующие концентрации X^* в калибровочных смесях для линейной модели определяются как $X = AX^*$,

$$X \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ X_N \end{pmatrix}; X^* = \begin{pmatrix} X_1^* \\ X_2^* \\ \vdots \\ \vdots \\ X_N^* \end{pmatrix}; A = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & \dots & q_{1N} \\ q_{21} & q_{22} & \dots & q_{2N} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ q_{N1} & q_{N2} & \dots & q_{NN} \end{pmatrix}, \quad (4.105)$$

откуда $X^* = A^{-1}X. \quad (4.106)$

Столбики матрицы A определяются составами калибровочных смесей, т. е. элемент q_{ij} матрицы A есть концентрация компонента i в данной калибровочной смеси.

Оценки коэффициентов уравнения (4.104), найденные методом наименьших квадратов, являются линейными функциями измеренных y_A :

$$\left. \begin{aligned} q_i^* &= y_i, \\ q_{ij}^* &= 4y_{ij} - 2y_i - 2y_j, \\ \gamma_{ij} &= (9/4)(3y_{ij} - 3y_{ij} - y_i + y_j), \end{aligned} \right\} \quad (4.107)$$

где y_i — интенсивность аналитической линии элемента i в соответствующей калибровочной смеси.

АНАЛИЗ ПРИ ПОСТОЯНСТВЕ ПОПРАВOK

В данном разделе рассматривается группа способов анализа, в которых значения поправки Δ_A на различия матриц пробы и эталона не определяются, а тем или иным

путем стабилизируются. Общее для всех способов анализа этой группы то, что они

1) могут быть реализованы при наличии в архиве лаборатории большого числа разнообразных эталонов;

2) трудоемки, так как для получения дополнительной информации препарируется по крайней мере один образец;

3) исходный материал из-за препарирования дополнительных образцов расходуется в больших количествах и часто разрушается.

Прямой способ внешнего стандарта

Этот способ применяется для анализа проб сходного или постоянного химического состава при наличии эталонов, состав и свойства которых строго соответствуют составу и свойствам анализируемых проб. Когда эталон эквивалентен пробе, в первом приближении можно считать

$$F_A^{\text{эт}} \approx F_A; \quad \gamma_A^{\text{эт}} \approx \gamma_A. \quad (4.108)$$

Тогда искомая концентрация найдется из соотношения

$$C_A = (I_A/I_A^{\text{эт}}) C_A^{\text{эт}}. \quad (4.109)$$

Чтобы условие (4.108) выполнялось с большей надежностью, по нескольким эталонам строится аналитический график

$$I_A = f(C_A), \quad (4.110)$$

с помощью которого по измеренной интенсивности определяется искомая концентрация. Тангенс угла наклона аналитического графика в данной точке (C_A, I_A) , равный $C_A^{\text{эт}}/I_A^{\text{эт}} = F_A^{\text{эт}}(1 + \gamma_A^{\text{эт}})$, согласно условию (4.108) определяет $F_A(1 + \gamma_A)$ для пробы. При массовом анализе удобнее пользоваться аналитически описанным графиком [216]. В общем случае функция (4.110) аппроксимируется достаточно точно квадратичной зависимостью

$$I_A = I_{A0} + bC_A + aC_A^2, \quad (4.111)$$

а для узких пределов концентрации линейной

$$I_A = I_{A0} + mC_A. \quad (4.112)$$

Коэффициенты a , b и m , по измеренным интенсивностям определяются с некоторой ошибкой.

Оценим влияние ошибки описания аналитического графика на правильность анализа. Коэффициенты зависимостей (4.111) и (4.112) рассчитываются по следующим формулам:

$$\left. \begin{aligned} a &= I_{A1}/P_1 + I_{A3}/P_3 - I_{A2}/P_2; \\ B &= I_{A2}(C_3 + C_1)P_2 - I_{A1}(C_3 + C_2)/P_1 - I_{A3}(C_3 - C_1)/P_3, \\ I_{A0} &= I_{A1}C_2C_3/P_1 + I_{A3}C_1C_2/P_3 - I_{A2}C_1C_3/P_2 \end{aligned} \right\} \quad (4.113)$$

для квадратичной зависимости и

$$\left. \begin{aligned} m &= (I_{A1} - I_{A2})/(C_1 - C_2); \\ I_{A0} &= (I_{A1}C_2 - I_{A2}C_1)/(C_2 - C_1) \end{aligned} \right\} \quad (4.114)$$

для линейной, где (C_1, I_{A1}) , (C_2, I_{A2}) и (C_3, I_{A3}) — точки аналитического графика,

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= (C_2 - C_1)(C_3 - C_1), \\ P_2 &= (C_2 - C_1)(C_3 - C_2), \\ P_3 &= (C_3 - C_1)(C_3 - C_2). \end{aligned} \right\} \quad (4.115)$$

Зная эти коэффициенты, концентрацию элемента A в пробе находят по формуле

$$C_A = (2a)^{-1}(\sqrt{b^2 + 4a(I_A - I_{A0})} - b) \quad (4.116)$$

или

$$C_A = (I_A - I_{A0})/m \quad (4.117)$$

соответственно для квадратичного и линейного случаев.

По закону сложения ошибок абсолютная погрешность определения концентрации ΔC_A по (4.116) и (4.117) выражается соответственно

$$\Delta C_A^2 = (2aC_A + b)^{-2} [C_A^4 (\Delta a)^2 + C_A^2 (\Delta b)^2 + I_A/T + (\Delta I_{A0})^2] \quad (4.118)$$

и

$$\Delta C_A^2 = m^{-2} [C_A^2 (\Delta m)^2 + I_A/T + (\Delta I_{A0})^2], \quad (4.119)$$

где T — время счета, одинаковое для всех изменений; Δa , Δb , ΔI_{A0} , Δm — ошибки определения параметров аналитического графика.

Если считать, что ошибки определения параметров аналитического графика обусловлены только статистической

ошибкой, то

$$\left. \begin{aligned} S_a^2 &= T^{-1} (I_{A1}/P_1^2 + I_{A2}/P_2^2 + I_{A3}/P_3^2), \\ S_b^2 &= T^{-1} [I_{A1}P_1^{-2}(C_3 + C_2)^2 + I_{A2}P_2^{-2}(C_3 + C_1)^2 + \\ &\quad + I_{A3}P_3^{-2}(C_2 + C_1)^2], \\ S_{I_{A0}}^2 &= T^{-1} (I_{A1}P_1^{-2}C_2^2C_3^2 + I_{A2}P_2^{-2}C_1^2C_3^2 + I_{A3}P_3^{-2}C_1^2C_2^2) \end{aligned} \right\} \quad (4.120)$$

и

$$\left. \begin{aligned} S_m^2 &= T^{-1} (I_{A1} + I_{A2}) (C_2 - C_1)^{-2}, \\ S_{I_{A0}}^2 &= T^{-1} (I_{A1}C_2^2 + I_{A2}C_1^2) (C_2 - C_1)^{-2} \end{aligned} \right\} \quad (4.121)$$

соответственно для выражений (4.118) и (4.119).

Аналитический график для фтора и зависимость ошибки определения концентрации ΔC_A от концентрации без и с учетом погрешности в коэффициентах a и b (рис. 44) можно описать как

$$I = -0,0448C^2 + 6,09C + 37,0. \quad (4.122)$$

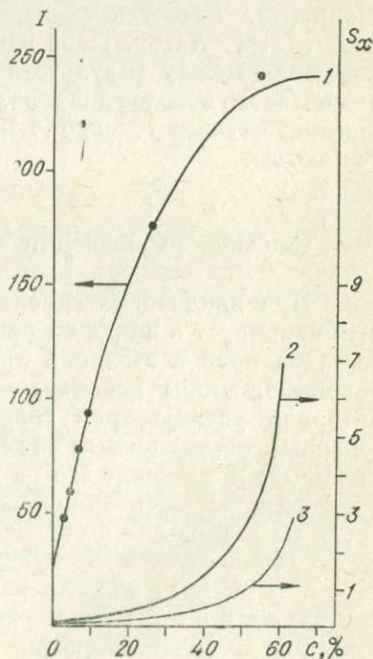
Как видим, учет погрешностей Δa , Δb , ΔI_{A0} позволяет правильнее оценить реальную ошибку анализа.

Если измерения ведутся при больших концентрациях, то I_{A0} можно установить после линейного преобразования координат.

$$k = C_A - C_{A0}. \quad (4.123)$$

Рис. 44. Ошибки определения фтора по аналитическому графику. (1).

2 — с учетом погрешности в параметрах a и b ; 3 — без учета этих погрешностей.



Тогда для линейного случая

$$\left. \begin{aligned} C_A &= m^{-1}(I_A - I'_{A0}) + C_{A0}, \\ I'_{A0} &= (I_{A1}k_2 - I_{A2}k_1)/(k_2 - k_1), \\ \Delta C_A^2 &= m^{-2}(C_A - C_{A0})^2(\Delta m)^2 + I_A T^{-1} + (\Delta I'_{A0})^2, \\ S_{I'_{A0}}^2 &= (I_{A1}k_2^2 + I_{A2}k_1^2) T^{-1}/(k_2 - k_1)^2. \end{aligned} \right\} (4.124)$$

Прямой способ внешнего стандарта очень прост в исполнении. Его производительность достигает 50—100 определений за рабочий день. Так определялись алюминий, кремний, калий, кальций, магний, железо в силикатных образцах и горных породах [254, 176, 227, 252, 167, 109, 168, 28], стеклах, цементах, глинах и шлаках [151, 137, 239, 105, 24, 127, 173]. Иногда анализируемые материалы с целью удаления мешающих элементов подвергаются предварительной химической обработке, после чего осадок анализируется прямым способом внешнего стандарта. Точность анализа при этом не превосходит 1—2 отн.%. Авторы [176] считают, что наблюдаемое расхождение между результатами рентгеноспектрального и химического методов анализа объясняется тем, что в большинстве случаев условие (4.108) не выполняется с нужной точностью.

Способы разбавления

При анализе материалов, химический состав которых варьирует в широких пределах, часто для сближения составов проб и эталонов применяется разбавление. Необходимо, чтобы используемый в качестве разбавителя материал удовлетворял следующим требованиям: 1) не содержал определяемый элемент в количествах, больших следовых; 2) введение его не должно сопровождаться резкими нарушениями однородности исследуемого материала; 3) по возможности обладал физическими и химическими свойствами, способствующими разбавлению. Например, при анализе жидких растворов могут подойти вода или любой другой пустой раствор. При анализе твердых образцов их целесообразно разбавлять слабопоглощаю-

щими средами: целлюлозой [110], борной кислотой [160] и другими материалами [181].

Более эффективно разбавление, осуществляемое в процессе сплавления пробы с флюсом. В качестве последних могут быть использованы такие легкоплавкие материалы, как тетрабораты лития и натрия, смесь борного ангидрида и углекислого лития и другие комбинации соединений В, Li и С.

Способ однократного разбавления. Добавив в анализируемую пробу и эталон разбавитель P в соответствующих весовых пропорциях x и y , получим разбавленный образец пробы с концентрацией определяемого элемента $C_A x$ и поглощающими характеристиками

$$x(\chi_{\lambda} + \chi_i)_A + (1-x)(\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^P. \quad (4.125)$$

Аналогично, концентрация определяемого элемента в эталоне после разбавления равна $C_A^{\text{эт}} y$, а его поглощающие характеристики

$$y(\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{\text{эт}} + (1-y)(\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^P. \quad (4.126)$$

Отношения интенсивностей разбавленного и неразбавленного образцов

$$I'_A / I_A = x / [x + H(1-x)], \quad (4.127)$$

$$I'_A{}^{\text{эт}} / I_A{}^{\text{эт}} = y / [y - G(1-y)]. \quad (4.128)$$

соответственно для анализируемой пробы и эталона, где I'_A и $I_A{}^{\text{эт}}$ — интенсивности аналитической линии определяемого элемента A в разбавленной пробе и эталоне:

$$H = (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^P / (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A; \quad (4.129)$$

$$G = (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^P / (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{\text{эт}}.$$

Для простоты в формулах (4.127) и (4.128) не учитывается возбуждение, так как в разбавленных образцах оно несущественно, и параметры γ_A и $\gamma_A^{\text{эт}}$ отличаются незначительно.

Строго говоря, эффективная длина волны зависит от химического состава образца и различна для анализируе-

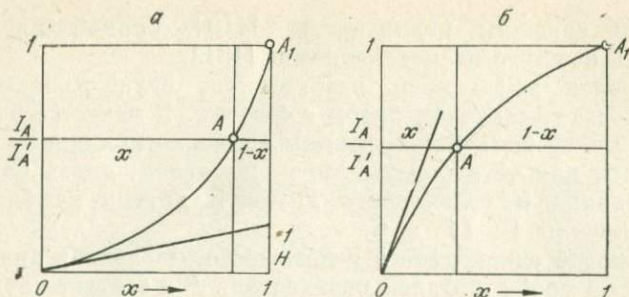


Рис. 45. Зависимость I_A/I'_A от x при разбавлении легким (а) и тяжелым (б) разбавителем.

мой пробы и эталона. Учитывая, что изменения состава незначительны, ее можно рассматривать постоянной для серии образцов различного состава.

Отношение G/H тождественно равно k_{1A} . Поэтому

$$C_A = C_A^{\text{эт}} (I_A/I_A^{\text{эт}}) (G/H). \quad (4.130)$$

Поделив (4.128) на (4.127) для концентрации C_A получаем следующее выражение:

$$C_A = C_A^{\text{эт}} \frac{(1-x)/x}{(1-y)/y} \frac{I'_A I_A / (I'_A - I_A)}{I'_A{}^{\text{эт}} I_A{}^{\text{эт}} / (I'_A{}^{\text{эт}} - I_A{}^{\text{эт}})}. \quad (4.131)$$

Если x и y равны, то выражение (4.131) упрощается:

$$C_A = C_A^{\text{эт}} \frac{I'_A I_A / (I'_A - I_A)}{I'_A{}^{\text{эт}} I_A{}^{\text{эт}} / (I'_A{}^{\text{эт}} - I_A{}^{\text{эт}})}. \quad (4.132)$$

Значение выражения (4.132) лучше всего объясняется графически (рис. 45, а). Точка A_1 графика соответствует исходному неразбавленному образцу, а A — разбавленному в X раз.

Поскольку мы полагали разбавитель легким абсорбентом, то

$$(\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i)_A^P < (\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i)_A;$$

$$(\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i)_A^P < (\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_i)_A^{\text{эт}}.$$

Поэтому $H < 1$ и находится на гиперболической дуге, выгнутой к абсциссе. Переходя от точки A_1 к точке A , получаем величину H

$$H = (x/(1-x))(I_A - I'_A) / I'_A. \quad (4.133)$$

Аналогично, по графику, построенному для эталона, получаем величину G , определяемую соотношением

$$G = (y/(1-y))(I_A^{\text{эт}} - I'_A{}^{\text{эт}}) / I'_A{}^{\text{эт}}. \quad (4.134)$$

Так как H^{-1} есть тангенс угла наклона кривой рис. 45, то I_A/H и I_A — координаты точки A_1 . Назовем A_1 и $A_1^{\text{эт}}$ исправленными интенсивностями I_A и $I_A^{\text{эт}}$. Они свободны от эффектов поглощения и пропорциональны C_A и $C_A^{\text{эт}}$. Это интенсивности, которые можно получить, если к C_A и $C_A^{\text{эт}}$ добавить разбавитель P , не меняя при этом поглощающие характеристики исходного материала.

Способ двойного разбавления. Из каждой пробы, поступающей на анализ, препарируется, по крайней мере, два образца с разными концентрациями. Пусть x_1 и x_2 ($x_1 < x_2$) и y_1 и y_2 ($y_1 < y_2$) — весовые пропорции при разбавлении в первом и втором случаях соответственно для пробы и эталона. Для каждого разбавленного образца (пробы и эталона) можно записать выражения, аналогичные (4.127) и (4.128). Обозначим через I_{A1} , I_{A2} и $I_{A1}^{\text{эт}}$, $I_{A2}^{\text{эт}}$ интенсивности аналитической линии элемента A соответственно в разбавленной пробе и эталоне. Для концентрации C_A в исходной пробе можно получить следующее выражение:

$$C_A = C_A^{\text{эт}} \frac{y_2}{x_2} \frac{(1-x_1/x_2)/(x_1/x_2)}{(1-y_1/y_2)/(y_1/y_2)} \frac{(I_{A2}I_{A1})/(I_{A2}-I_{A1})}{(I_{A2}^{\text{эт}}I_{A1}^{\text{эт}})/(I_{A2}^{\text{эт}}-I_{A1}^{\text{эт}})}, \quad (4.135)$$

которое легко преобразуется к виду

$$C_A = C_A^{\text{эт}} \frac{(x_1-x_2)/(x_2/x_1)}{(y_1-y_2)/(y_2/y_1)} \frac{(I_{A2}I_{A1})/(I_{A2}-I_{A1})}{(I_{A2}^{\text{эт}}I_{A1}^{\text{эт}})/(I_{A2}^{\text{эт}}-I_{A1}^{\text{эт}})}. \quad (4.136)$$

Если $x_1 = y_1$ и $x_2 = y_2$, то (4.136) упрощается:

$$C_A = C_A^{\text{эт}} \frac{(I_{A2}I_{A1})/(I_{A2}-I_{A1})}{(I_{A2}^{\text{эт}}I_{A1}^{\text{эт}})/(I_{A2}^{\text{эт}}-I_{A1}^{\text{эт}})}. \quad (4.137)$$

Величины $\frac{x_2 - x_1}{x_1/x_2} \frac{I_{A2} I_{A1}}{I_{A2} - I_{A1}}$ и $\frac{y_2 - y_1}{y_1/y_2} \frac{I_{A2}^{\text{от}} I_{A1}^{\text{от}}}{I_{A2}^{\text{от}} - I_{A1}^{\text{от}}}$ тождественны соответственно интенсивностям I_A/H и $I_A^{\text{от}}/G$.

Добавка тяжелого абсорбента. При анализе сильно поглощающих проб интенсивность аналитической линии изменяется с составом медленно. В этом случае целесообразны «тяжелые» разбавители, позволяющие использовать меньшие степени разбавления. Все приведенные формулы остаются в силе, только в данном случае H и G больше единицы, и кривые будут выпуклыми (см. рис. 45, б).

Исправленные интенсивности I_A/H и $I_A^{\text{от}}/G$ соответствуют тангенсу кривой в начале координат и есть интенсивности, полученные в теоретической среде, тождественной чистому абсорбенту. Следует рекомендовать x , y или X_1/X_2 выбирать такими, чтобы интенсивность от разбавленной пробы была не меньше половины первоначальной интенсивности.

Разбавление двумя разбавителями. Будем разбавлять образец разбавителями P_1 и P_2 до одной концентрации. Если x и y — степени разбавления соответственно пробы и эталона, то

$$\left. \begin{aligned} I_{A1} &\sim x C_A \left[x (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A + (1-x) (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{P_1} \right] \\ I_{A2} &\sim x C_A \left[x (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A + (1-x) (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{P_2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4.138)$$

$$\left. \begin{aligned} I_{A1}^{\text{от}} &\sim y C_A^{\text{от}} \left[y (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{\text{от}} + (1-y) (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{P_1} \right] \\ I_{A2}^{\text{от}} &\sim y C_A^{\text{от}} \left[y (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{\text{от}} + (1-y) (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{P_2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4.139)$$

где I_{A1} , I_{A2} и $I_{A1}^{\text{от}}$, $I_{A2}^{\text{от}}$ — интенсивности аналитической линии элемента A в образцах пробы и эталона, разбавленных P_1 и P_2 .

Найдем разность обратных величин интенсивностей I_{A1} , I_{A2} и $I_{A1}^{\text{от}}$, $I_{A2}^{\text{от}}$.

$$I_{A1}^{-1} - I_{A2}^{-1} \sim [(1-x) / (x C_A)] \left[(\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{P_1} - (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{P_2} \right]; \quad (4.140)$$

$$I_{A1\text{от}}^{-1} - I_{A2\text{от}}^{-1} \sim [(1-y) / (y C_A^{\text{от}})] \left[(\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{P_1} - (\chi_{\lambda} + \chi_i)_A^{P_2} \right]. \quad (4.141)$$

Поделив (4.140) на (4.141), для концентрации C_A , получим следующее выражение:

$$C_A = C_A^{\text{эТ}} \frac{(1-x)/x}{(1-y)/y} \frac{I_{A2} I_{A1} / (I_{A2} - I_{A1})}{I_{A2}^{\text{эТ}} I_{A1}^{\text{эТ}} / (I_{A2}^{\text{эТ}} - I_{A1}^{\text{эТ}})}.$$

Если $x = y$, то

$$C_A = C_A^{\text{эТ}} \frac{I_{A2} I_{A1} / (I_{A2} - I_{A1})}{I_{A2}^{\text{эТ}} I_{A1}^{\text{эТ}} / (I_{A2}^{\text{эТ}} - I_{A1}^{\text{эТ}})}. \quad (4.142)$$

Выбор условий разбавления. Существенный недостаток разбавления — ослабление интенсивности аналитических линий. Оценим условия разбавления, гарантирующие заданную величину погрешности, связанной с влиянием химического состава образцов, при минимальном снижении аналитического сигнала.

Если разбавление достаточно для устранения эффектов возбуждения, то, согласно (4.86), между содержаниями C_A определяемого элемента в пробе, и концентрацией, найденной по аналитическому графику, построенному по разбавленным эталонам с постоянным $\mu_{iA}^{\text{эТ}}$, существует связь

$$C_A/x = (C_A^{\text{эТ}}/y)(\mu_{iA}|\mu_{iA}^{\text{эТ}})^*, \quad (4.143)$$

где символ * указывает на принадлежность соответствующих величин разбавленным образцам;

$$\left. \begin{aligned} \mu_{iA}^* &= \mu_{iA} + (1-x)\mu_{iA}^{P_1} \\ \mu_{iA}^{\text{эТ}*} &= \mu_{iA}^{\text{эТ}} + (1-y)\mu_{iA}^{P_2} \end{aligned} \right\}; \quad (4.144)$$

$\mu_{iA}^{P_1}$ и $\mu_{iA}^{P_2}$ — массовые коэффициенты поглощения сред, использованных для разбавления соответственно проб и эталонов. Обозначим

$$\mu_{iA}/\mu_{iA}^{P_1} = \alpha; \quad \mu_{iA}^{\text{эТ}}/\mu_{iA}^{P_2} = \beta; \quad \mu_{iA}^{P_1}/\mu_{iA}^{P_2} = \mu_{1,2}. \quad (4.145)$$

Тогда выражение (4.143) переписется в виде

$$C_A = C_A^{\text{эТ}} [(\alpha + x - 1)/(\beta + y - 1)] \mu_{1,2}. \quad (4.146)$$

Ошибка $\Delta C_A / C_A$ в определении концентрации, связанная с неопределенностью оценки массового коэффициента поглощения пробы, равная

$$\Delta C_A / C_A = \Delta \alpha / (x - 1 + \alpha), \quad (4.147)$$

уменьшается с увеличением степени разбавления x и поглощающей способности разбавляющей среды. Тогда, задаваясь величиной допустимой ошибки определения $\Delta C_A/C_A$, для среды с данным μ_{iA}^P минимально необходимую степень разбавления можно рассчитать по формуле.

$$x = \Delta\alpha/(\Delta C_A/C_A) + 1 - \alpha. \quad (4.148)$$

Из нее ясно, что легкие, прозрачные для рентгеновского излучения, разбавители, требуют более высокой степени разбавления, чем тяжелые, сильно поглощающие среды.

В первом приближении уменьшение интенсивности аналитической линии за счет разбавления можно оценить как

$$I_A/I_A^* = 1 + (x - 1)/\alpha. \quad (4.149)$$

Подставляя значение x , найденное по (4.148), получим

$$\frac{I_A}{I_A^*} = \frac{\Delta\alpha/\alpha}{\Delta C_A/C_A} = \frac{\Delta\mu_{iA}/\mu_{iA}}{\Delta C_A/C_A}. \quad (4.150)$$

Таким образом, ослабление интенсивности линии, необходимое для снижения влияния состава излучателя до заданного уровня, не зависит от поглощающей способности разбавляющей среды. Интенсивность аналитической линии за счет разбавления должна быть снижена во столько раз, во сколько неопределенность массового коэффициента поглощения пробы, вызванная вариацией химического состава, превышает допустимую ошибку анализа. С этой точки зрения предпочтительны тяжелые разбавители, позволяющие использовать небольшие степени разбавления, вследствие чего облегчается приготовление однородных образцов [55].

Примеры анализа. Определение окиси кремния в силикатных материалах [130].

Окись кремния анализировалась в кварцевых песках, стеклах и клинкерах цемента. Содержания элементов матрицы изменялись в следующих пределах: 65,4—7,6% CaO; 3—4% MgO; 0,15—2,6% Fe₂O₃; 7,6 ÷ 1,5% Al₂O₃; 0—15% Na₂O. Из каждого материала препарировались образцы, разбавленные механически и при сплавлении.

В качестве разбавителя при механическом разбавлении использовался порошок окиси алюминия (37,5%), а при сплавлении — борная кислота (66,67%). Полученные при сплавлении диски полировались и тщательно промывались дистиллированной водой. Концентрация окиси кремния рассчитывалась по формуле (4.139). В качестве эталона использовался чистый кварц (99,36% SiO₂).

Сопоставление результатов классического химического анализа (I) с данными рентгеноспектрального метода (II) показывает, что при использовании сплавленных разбавленных образцов рентгеноспектральный метод анализа приемлем для быстрого рядового анализа (табл. 18).

Таблица 18

Сопоставление данных классического химического анализа (I) с результатами рентгеноспектрального метода (II)

Материал	Концентрация SiO ₂ , %		
	I	II*	II**
Кварцевый песок	99,27	99,15	99,78
Стекло	71,60	59,61	71,15
Стекло	71,20	55,16	71,01
Клинкер	20,91	13,77	21,69

* Образцы, разбавленные механически.

** Сплавленные образцы.

Анализ алюмосиликатных материалов [107]. Огнеупорные материалы, калиевые полевые шпаты, нефелиновые сиениты, петалиты и другие алюмосиликатные материалы анализировались двумя способами: простым разбавлением и двойным. В первом случае концентрации определялись по аналитическому графику, построенному с помощью эталонов, близких по составу к анализируемым пробам. При двойном разбавлении за эталоны брались чистые окислы определяемых элементов.

Разбавление проб осуществлялось сплавлением с тетраборатом лития в соотношениях 1:5 и 1:10. Излучатели готовились в виде стекловидных дисков, поверхность которых тщательно полировалась.

В табл. 19 результаты рентгеноспектрального однократного анализа сопоставлены со средними нескольких

Сопоставление рентгеноспектральных результатов (II) с данными других методов (I)

Материал	Номер пробы	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO		K ₂ O		P ₂ O ₅	
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Подевые шпаты	1	63,9	64,0	19,4	19,4	0,042	0,045	—	0,1	12,5	12,5	0,6	0,6
	2	65,9	65,8	18,2	18,1	0,074	0,069	—	0,2	11,8	11,9	0,6	0,6
	3	66,5	66,4	17,7	17,7	0,099	0,087	—	0,2	11,3	11,4	0,6	0,6
	4	60,4	60,4	23,3	23,1	0,062	0,069	0,5	0,5	4,9	5,0	0,1	Сл.
	5	60,2	60,3	23,0	23,2	0,084	0,082	0,6	0,5	5,0	5,0		Сл.
	6	60,7	60,7	23,2	23,2	0,076	0,074	0,5	0,5	4,9	4,8		Сл.
	7	55,6	55,6	23,9	24,1	0,13	0,13	1,5	1,4	9,3	9,3	0,1	0,1
Огнеупоры	1	81,0	80,9	16,6	16,8	2,8	2,9	0,2	0,3	1,8	1,9		
	2	70,2	70,3	22,0	22,3	3,7	3,6	0,2	0,3	2,1	2,2		
	3	61,4	61,8	29,3	29,3	2,1	2,2	0,2	0,2	2,0	2,0		
	4	58,1	58,4	35,0	34,7	4,5	4,4	0,2	0,2	2,5	2,6		
	5	57,3	57,4	33,0	33,0	4,1	4,3	0,4	0,6	0,3	0,4		
	6	53,3	53,0	39,0	38,9	3,2	3,2	0,4	0,5	0,6	0,7		

методов. Последние получены как средние результатов анализа ультрафиолетовой спектроскопии, пламенной фотометрии и классического химического метода. Как видим, значимых расхождений между результатами нет. Авторы делают вывод, что рентгеноспектральный метод может успешно применяться для контроля составов алюмосиликатов. Его внедрение позволяет заметно ускорить процесс анализа, сокращая срок выдачи результатов до одного дня.

Способы внутреннего стандарта

При определении отдельных элементов в разнообразных материалах широко используется способ внутреннего стандарта. При анализе этим способом исходной информацией о концентрации определяемого элемента является отношение I_A/I_B , где I_B — интенсивность линии сравнения. Линией сравнения может служить линия элемента, не содержащегося в пробе и введенного в нее в известном количестве, или элемента, входящего в состав пробы с известным содержанием, и, наконец, любая длина волны рассеянного первичного излучения. Практическое использование этого способа разумно при наличии двухканального рентгеновского спектрометра для одновременной регистрации интенсивностей сравниваемых линий.

Способ эталонирования по линии элемента сравнения. Предполагается, что вводимый элемент сравнения должен быть в форме, позволяющей провести его точное дозирование в пробу и равномерное распределение по всему объему [62, 66].

На основании (1.125) и (3.7) для интенсивности I_B , зарегистрированной спектрометрическим каналом, можно записать

$$I_B = C_B G_B k_B F_B (1 + \gamma_B), \quad (4.151)$$

где $G_B = (\Omega/4\pi)t_k t_c t_s$ — эффективность спектрометрического канала; t_k , t_c , t_s — соответственно эффективности кристалла, детектора и коэффициент прозрачности диафрагмы Соллера; Ω — телесный угол, под которым видна проба со стороны кристалл-монокроматора. Записав аналогичное выражение для I_A , зарегистрированной соответствующим спектрометрическим каналом и поделив

его на (4.151), для расчета концентрации получим следующую формулу:

$$C_A = C_{A0} \xi_{AB} \frac{F_B (1 + \gamma_B)}{F_A (1 + \gamma_A)}, \quad (4.152)$$

где $C_{A0} = C_B I_A / I_B$ — концентрация элемента A , найденная по исходному отношению интенсивностей;

$$\Delta_A = k_{1A} k_{2A}; \quad k_{1A} = F_B / F_A; \quad k_{2A} = (1 + \gamma_B) / (1 + \gamma_A) \quad (4.153)$$

— соответственно полная поправка и поправки на поглощение и возбуждение; ξ_{AB} — константа, включающая в себя параметры возбуждения сравниваемых линий и эффективности регистрирующих спектрометрических каналов. Наличие именно этой константы выделяет способ внутреннего стандарта среди других способов анализа. В принципе она может быть рассчитана теоретически. Однако отсутствие полных и точных характеристик прибора делает этот расчет затруднительным. Поэтому, как правило, она определяется эмпирически на пробах произвольного известного состава. Таким образом, найденная по отношению интенсивностей концентрация должна быть исправлена на величину поправки Δ_A и ξ_{AB} . Если концентрация находится с помощью аналитического графика $I_A / I_B = f(C_A)$, построенного по эмпирическим интенсивностям, то величины Δ_A и ξ_{AB} определяют тангенс угла наклона графика в каждой точке и учитываются самим обращением к графику. В расчетном варианте способа [73, 94] ξ_{AB} находят эмпирически, а Δ_A рассчитывается методом последовательных приближений.

Из структуры поправки Δ_A видно, что ее отклик на изменение химического состава пробы зависит прежде всего от близости длин волн сравниваемых линий λ_B и λ_A , так как в первом приближении матрицы пробы без и с введенным элементом сравнения можно считать идентичными. С точки зрения стабильности поправки Δ_A линия сравнения выбрана оптимально, если между краями поглощения линий нет характеристических линий возбуждающего спектра [84] и краев поглощения элементов матрицы. Последнему условию удовлетворяют линии той же серии элемента, соседнего по атомному номеру с определяемым, или линии более коротковолновых серий. Оценим влияние на стабильность поправки Δ_A при оптимальном выборе линии сравнения взаимного рас-

положения сравниваемых линий, различия в их длинах волн и величины концентрации C_B .

Возможны два случая взаимного расположения сравниваемых линий: 1) край поглощения элемента сравнения расположен с коротковолновой стороны от края поглощения определяемого элемента; 2) край поглощения элемента сравнения находится с длинноволновой стороны от края поглощения элемента A .

При условии, что элементы A и B — соседние по атомному номеру, в первом случае между их краями поглощения будут находиться K_B -линии элемента сравнения, во втором — K_B -линии элемента A . Кроме того, более длинноволновая линия будет возбуждаться участком тормозного излучения в интервале между краями поглощения. Учитывая это, выражение для поправки можно переписать

$$\Delta_A = (1 + \gamma_A^{BK\beta})^{-1} [1 + F_B^{-1} F (\mu \lambda_K^B \div \lambda_K^A, \mu_i)_A]^{-1} \quad (4.154)$$

$$\Delta_A = (1 + \gamma_B^{AK\beta}) [1 + F_A^{-1} F (\mu \lambda_K^B \div \lambda_K^A, \mu_i)_B]^{-1} \quad (4.155)$$

соответственно для первого и второго случаев. Сопоставление этих формул показывает, что для первого случая расположения линий поправка Δ_A менее чувствительна к изменениям химического состава, чем для второго случая. Причем, чем ближе длины волн сравниваемых линий, тем меньше интервал $\lambda_A^B \div \lambda_K^A$ и тем стабильнее поправка Δ_A . Статистический вес K_B -линий в K -серии относительно мал. Поэтому влияние сомножителя $(1 + \gamma)$ на стабильности поправки Δ_A будет определяться концентрацией соответствующего элемента.

В работе [66] была выполнена оценка пределов изменения величины Δ_A для частного случая пары ниобий — молибден. Зависимость Δ_A от химического состава пробы для различных значений C_A и C_B для первого случая взаимного расположения линий приведена на рис. 46, а, б, в. Сопоставление кривых показывает, что при $C_A = \text{const}$ изменения Δ_A тем меньше, чем меньше концентрация C_B . При $C_B = 0,1\%$ величина Δ_A практически не зависит от химического состава. Увеличение C_B до 20% при прочих равных условиях изменяет Δ_A на 30%, что обусловлено, в основном изменением значения F_B . Величина

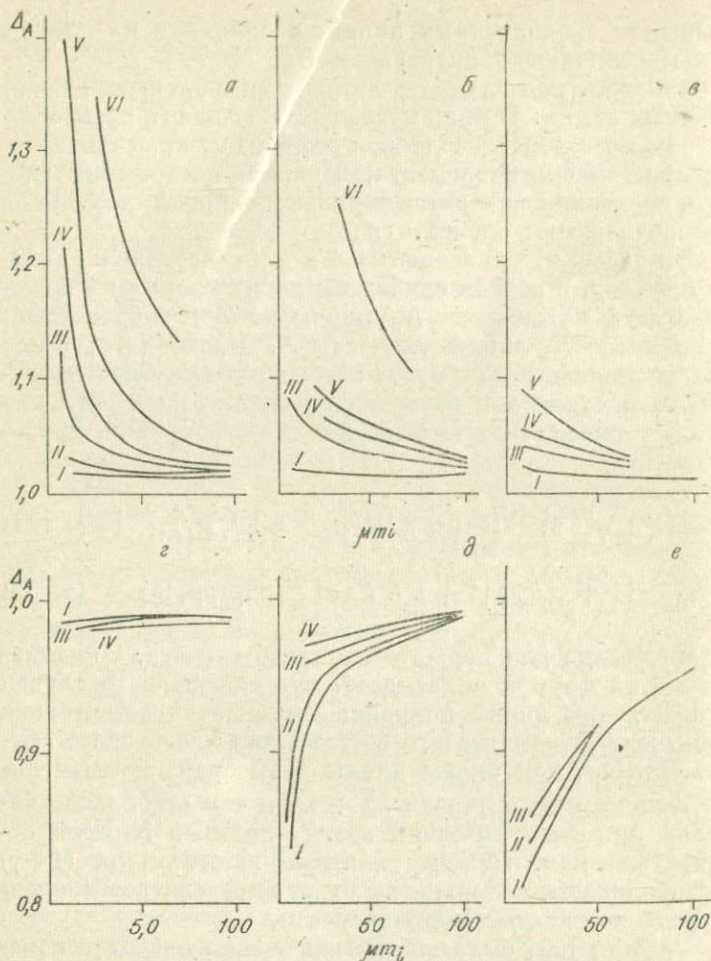


Рис. 46. Зависимость поправки Δ_A от химического состава анализируемого материала:

а) $C_A = 0,1\%$, б) $C_A = 10\%$, в) $C_A = 40\%$, I—VI — концентрации элемента сравнения C_B соответственно 0,1; 1; 5; 10; 20 и 60%, г) — $C_A = 0,1\%$; д) $C_A = 10\%$; е) $C_A = 40\%$; I—IV — соответственно $C_B = 0,1; 5; 10$ и 40%.

$(1 + \gamma_{A\beta}^{BK})$ при изменении C_B от 0,1 до 10% уменьшает Δ_A всего на 2%.

Увеличение концентрации определяемого элемента уменьшает разброс в значениях Δ_A . Для второго случая

(см. рис. 46, *г*, *д*, *е*) вариации Δ_A больше, чем для первого и увеличиваются с ростом содержания определяемого элемента и уменьшением концентрации элемента сравнения.

Наличие в матрице элементов, длины воли аналитических линий которых короче краев поглощения сравниваемых элементов, не вносит существенных изменений в отмеченные выше тенденции. Таким образом, при анализе разнообразных по химическому составу материалов, предпочтительнее более коротковолновая по сравнению с аналитической линией определяемого элемента линия сравнения. Элемент сравнения следует вводить в пробу в небольших количествах. Чем разнообразнее химический состав исследуемых материалов, тем меньше должна быть C_B .

Для нахождения концентрации удобнее пользоваться аналитически описанным графиком. При анализе материалов с малыми вариациями содержания определяемого элемента график линейен

$$I_A/I_B = mC + (I_A/I_B)_0. \quad (4.156)$$

Для сложных случаев пользуются квадратичным уравнением

$$I_A/I_B = aC^2 + bC + (I_A/I_B)_0. \quad (4.157)$$

Параметры этих функций определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} (I_A/I_B)_0 &= [(I_A/I_B)_1 C_2 - (I_A/I_B)_2 C_1] (C_2 - C_1)^{-1}; \\ m &= [(I_A/I_B)_1 - (I_A/I_B)_2] (C_1 - C_2)^{-1} \end{aligned} \quad (4.158)$$

— для линейного случая и

$$\begin{aligned} a &= (I_A/I_B)_1 P_1^{-1} + (I_A/I_B)_3 P_3^{-1} - (I_A/I_B)_2 P_2^{-1}; \\ b &= (I_A/I_B)_2 (C_3 + C_1) P_2^{-1} - (I_A/I_B)_1 (C_3 + C_2) P_1^{-1} - \\ &\quad - (I_A/I_B)_3 (C_2 + C_1) P_3^{-1}; \end{aligned} \quad (4.159)$$

$$\begin{aligned} (I_A/I_B)_0 &= (I_A/I_B)_1 C_2 C_3 P_1^{-1} + (I_A/I_B)_3 C_1 C_2 P_3^{-1} - \\ &\quad - (I_A/I_B)_2 C_1 C_3 P_2^{-1}; \end{aligned}$$

$$P_1 = (C_3 - C_1)(C_3 - C_1);$$

$$P_2 = (C_2 - C_1)(C_3 - C_2);$$

$$P_3 = (C_3 - C_1)(C_3 - C_2);$$

— для квадратичного случая. Зная параметры графика, концентрацию можно рассчитать по формуле

$$C_A = ((I_A/I_B) - (I_A/I_B)_0)m^{-1} \quad (4.160)$$

или

$$C_A = (2a)^{-1} \{ (b^2 + [(I_A/I_B) - (I_A/I_B)_0]a^{-1})^{1/2} - b \} \quad (4.161)$$

Оценим влияние погрешностей параметров графика на ошибку анализа по способу внутреннего стандарта [217]. Согласно закону сложения ошибок,

$$S_A^2 = m^{-2} \{ [\Delta(I_A/I_B)]^2 + C_A^2 (\Delta m)^2 \},$$

где

$$\Delta(I_A/I_B)^2 = (I_B - I_{B0})^{-2} T^{-1} [I_A + I_{A0} + (I_A/I_B)^2 (I_B + I_{B0})] \quad (4.162)$$

$$S_A^2 = (2aC_A + b)^{-2} [C_A^2 (\Delta a)^2 + C_A^2 (\Delta b)^2 + (\Delta(I_A/I_B)_0)^2 + I_B^{-1} T^{-1} (I_A/I_B) (1 + I_A/I_B)], \quad (4.163)$$

T — время измерения.

Сопоставление с аналогичной ошибкой S'_x для прямого способа внешнего стандарта показывает, что они связаны соотношением

$$S_x^2 = [1 + (I_A/I_B) I_B^{-1}] S_x'^2, \quad (4.164)$$

которое переходит в тождество

$$S_x = S_x' \quad (4.165)$$

при больших I_B . Следовательно, элемент сравнения нужно вводить в количестве, обеспечивающем нужную статистику счета.

Способ стандарта-фона весьма прост в реализации, не требует специальной подготовки проб. В качестве линии сравнения используется длина волны λ_j , рассеянного пробой первичного излучения (фон). Ею может быть когерентно или некогерентно рассеянная характеристическая линия материала анода или тормозное излучение [15, 62]. Согласно (3.47),

$$I_j^p = \text{const } I_j (d\sigma_j/d\Omega)/(\chi_j + \chi_p). \quad (4.166)$$

Атомные дифференциальные сечения когерентного и не-

когерентного рассеяния, определяются соответственно формулами (1.36) и (1.37).

Предполагая монохроматическое возбуждение, для расчета концентрации элемента A получим следующую формулу:

$$C_A = (I_A/I_j^p) \Delta_A, \quad (4.167)$$

где
$$\Delta_A = (d\sigma_j/d\Omega)[(\chi_\lambda + \chi_i)/(1 + \gamma_A)(\chi_j + \chi_p)]. \quad (4.168)$$

Таким образом, измеренное отношение интенсивностей I_A/I_j^p должно быть исправлено на величину поправки Δ_A . Способ стандарта-фона будет работать успешно в тех случаях, когда поправка Δ_A слабо (в пределах допустимой экспресс-анализом погрешности) изменяется в зависимости от вещественного состава исследуемых материалов.

Величина Δ_A зависит от параметров линии сравнения и самого исследуемого материала. Оценим влияние каждого из них на постоянство поправки Δ_A . Изменение дифференциального коэффициента рассеяния $d\sigma_j/d\Omega$ связано с выбором линии сравнения. В диапазоне Z 1 — 40 для некогерентно рассеянного излучения сечение рассеяния почти не меняется, а для когерентного изменяется с Z весьма существенно [15]. С ростом длины волны рассеянного излучения λ_j увеличивается доля когерентно рассеянной составляющей λ_j и усиливается ее изменение с Z . Отклонения функции некогерентного рассеяния от среднего значения в области Z 8—26 не превышает 10% (рис. 47), хотя массовый коэффициент поглощения меняется при этом в 30 раз [57].

Таким образом, при анализе целесообразно использовать коротковолновую составляющую фона рассеянного тормозного излучения или коротковолновые некогерентно рассеянные характеристические линии материала анода. Последние предпочтительны вследствие большей интенсивности.

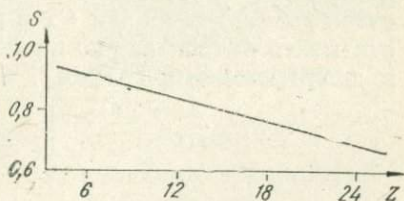


Рис. 47. График зависимости функции некогерентного рассеяния от атомного номера рассеивателя.

Изменение величины

$$\alpha = \frac{(\chi_\lambda + \chi_i)}{(\chi_j + \chi_p)(1 + \gamma_A)} \quad (4.169)$$

зависит от состава исследуемых материалов. Относительное постоянство α , в пределах погрешности, допускаемой требованиями экспресс-анализа, обеспечивается, если $\gamma_A = 0$, $\chi_j \approx \chi_p \approx \chi_\lambda < \chi_i$ и χ_i слабо изменяется с составом. Это случай анализа малых содержаний ($< 10\%$) тяжелых элементов в легких матрицах. При больших концентрациях C_A проявляется скачок поглощения самого элемента A .

Перепишем выражение для поправки Δ_A в следующем виде:

$$\Delta_A \sim [I_A(1/I_p C_A)]^{-1}. \quad (4.170)$$

Величина

$$(I_p C_A)^{-1} = \left[\sum_{i \neq A} (\chi_j^i + \chi_p^i) C_i / C_A + (\chi_j^A + \chi_p^A) \right] \text{const} \quad (4.171)$$

есть тангенс угла наклона графика

$$I_A / I_p C_A = f(I_A),$$

причем [15], в большом диапазоне концентраций она практически постоянна. Учитывая (4.170), для расчета концентрации получаем выражение

$$C_A = (I_A / I_p) / (\text{const } I_A), \quad (4.172)$$

которое значительно расширяет возможности способа стандарта-фона и снимает ограничение на величины концентрации C_A . Величина const измеряется на пробах с известным содержанием C_A и позволяет при анализе рассчитывать концентрацию по формуле (4.172), не прибегая к аналитическому графику.

ПОДГОТОВКА ПРОБ
К АНАЛИЗУГЕТЕРОГЕННОСТЬ ПОРОШКОВ
ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Горные породы и минералы обычно поступают на анализ в виде порошков, которые представляют собой совокупность частиц, разных по размеру, конфигурации и химическому составу. В табл. 20 дан минералогический состав стандартного образца СГД-1А горной породы габбро-эссекситовое [86] и указаны химические составы образующих его минералов [59, 89]. Как видим, ряд элементов, например Si, входит в состав нескольких фаз, содержания которых существенно отличны. Следует отметить, что содержания отдельных фаз редко можно определить однозначно по концентрации какого-либо элемента. Это иллюстрируется диаграммой распределения интенсивно-

Таблица 20

Минералогический состав стандартного образца СГД-1А (габбро-эссекситовое)

Образующий минерал	С, %	Химический состав минералов
Плагиоклаз	35—45	$m\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + n\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Моноклинный пироксен	45—28	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Оливин	3—8	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$
Кальцевый полевошпат	4—15	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Нефелин	4—7	$(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSiO}_4]$
Биотит	2—10	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg})_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
Апатит	1—3	$\text{Ca}_5(\text{Fe}, \text{Cl})[\text{PO}_4]_3$
Ильменит и магнетит	2—4	$\text{FeTiO}_3, \text{FeFe}_2\text{O}_4$
Вторичные минералы	3—8	

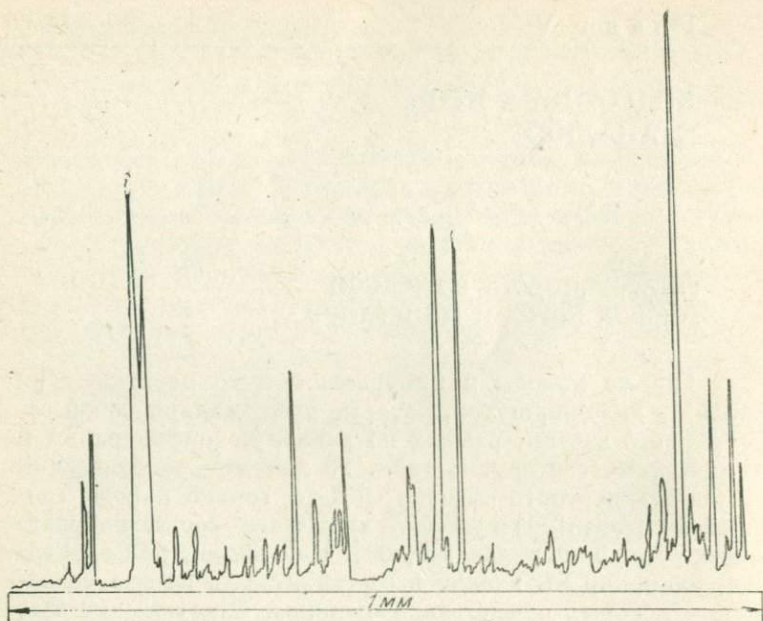


Рис. 48. Диаграмма распределения интенсивности K_{α} -линии кремния.

сти K_{α} -линии кремния (рис. 48), полученной при перемещении образца под пучком электронов. Диаграмма снята на микрозонде MS-46 от образца гранодиорита, измельченного до 300 меш (< 75 мкм). Частицы, содержащие Si, распределяются весьма неравномерно по поверхности, различны по размеру и содержанию Si в них. Их максимальный размер не превышает 50 мкм, минимальный — не ниже 1 мкм.

В исследуемой области рентгеновского спектра флуоресценция возбуждается в слое сравнительно малой толщины. В табл. 21 представлены значения толщин излучающих слоев для K_{α} -линий элементов Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe для различных порообразующих минералов и смесей их с тетраборатом лития. Расчет выполнен в 1%-ном приближении для геометрии квантометра КРФ-11 ($\varphi = 90^{\circ}$, $\psi = 45^{\circ}$). Сопоставление приведенных в данной таблице величин с реальными размерами частиц порошка показывает, что флуоресценцию излучают только

Таблица 21

Значения толщины излучающих слоев для K_{α} -линий основных порообразующих элементов

Материал	d_{∞} , мкм								
	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Кварц . . .	5,1	7,4	10,1	5,2	25,2	34,2	60,4	129,6	163,7
Альбит . . .	4,5	6,6	7,1	5,5	26,4	35,9	63,5	136,1	171,9
Микроклин	5,2	7,7	8,1	6,1	28,8	26,5	46,4	97,9	123,0
Андезит-лабрадор	4,6	6,8	6,6	5,6	26,8	36,4	49,9	105,9	132,3
50% кварца + 50% $Li_2B_4O_7$	5,4	8,2	11,6	8,1	39,7	54,1	96,0	207,0	262,0
50% микроклина + 50% $Li_2B_4O_7$	5,6	8,5	10,3	9,3	44,5	44,2	77,5	164,7	207,5

верхушки зерен. В случае FeK_{α} -линии работают 3—5 слоев.

Из этих данных ясно, насколько порошки горных пород и минералов гетерогенны. Гомогенизировать их даже самой совершенной техникой измельчения в настоящее время не представляется возможным [96]. Единственный способ препарирования горных пород и минералов — переводение их в стеклообразное состояние (твердый раствор). Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым. Это — общее определение стекла, данное комиссией по терминологии при Академии наук СССР. Из него следует, что процесс препарирования распадается на две стадии: 1) получение истинного расплава при сплавлении исходного материала с флюсом и 2) стекла из этого расплава при его охлаждении. Дефекты каждой из этих стадий дадут негомогенный излучатель.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВАХ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Многие из проблем, встречающиеся при препарировании твердых растворов, обусловлены исключительным многообразием идущих в расплавах процессов, и, как следствие, несовершенным, весьма приближенным знанием качественного состава расплава.

Стеклообразующими элементами являются только следующие десять элементов VI периода таблицы Менделеева: В, Si, Ge, P, As, Sb, O, S, Se и Te. Первые шесть дают стеклообразующие окислы, остальные образуют простые стекла [99].

Как правило, стекла порообразующих элементов получают сплавлением образца с боратами лития или натрия. Образование расплава начинается с химических реакций между компонентами смеси. При этом число продуктов реакций определяется качественным и количественным составом образца и может быть весьма большим. В качестве примера можно привести совокупность реакций при сплавлении окиси двухвалентного металла MO (где M — любой двухвалентный порообразующий элемент) с тетраборатом натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:

- a) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow 2\text{NaBO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$;
- в) $\text{NaBO}_2 + \text{MO} \rightarrow \text{NaMBO}_3$;
- с) $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{MO} \rightarrow \text{M}(\text{BO}_2)_2$;
- d) $\text{M}(\text{BO}_2)_2 + 2\text{NaBO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{M}(\text{BO}_2)_2$.

Начальной стадией является термическая диссоциация тетрабората натрия с образованием метабората натрия и стеклообразующей окиси бора B_2O_3 . Каждый из них реагирует с окисью металла согласно уравнениям в) и с) и, кроме того, продукт стадии с) вступает в реакцию с метаборатом натрия.

Истинный расплав можно рассматривать как совокупность устойчивых и метастабильных соединений, связанных между собой промежуточной средой. В случае расплавов горных пород этой средой будет кварц SiO_2 , растворенный в B_2O_3 [99]. Соотношение продуктов реакции, протекающих в расплаве, в большой степени зависит от условий сплавления, и прежде всего от температуры и от числа долей образца и флюса. Последние должны выби-

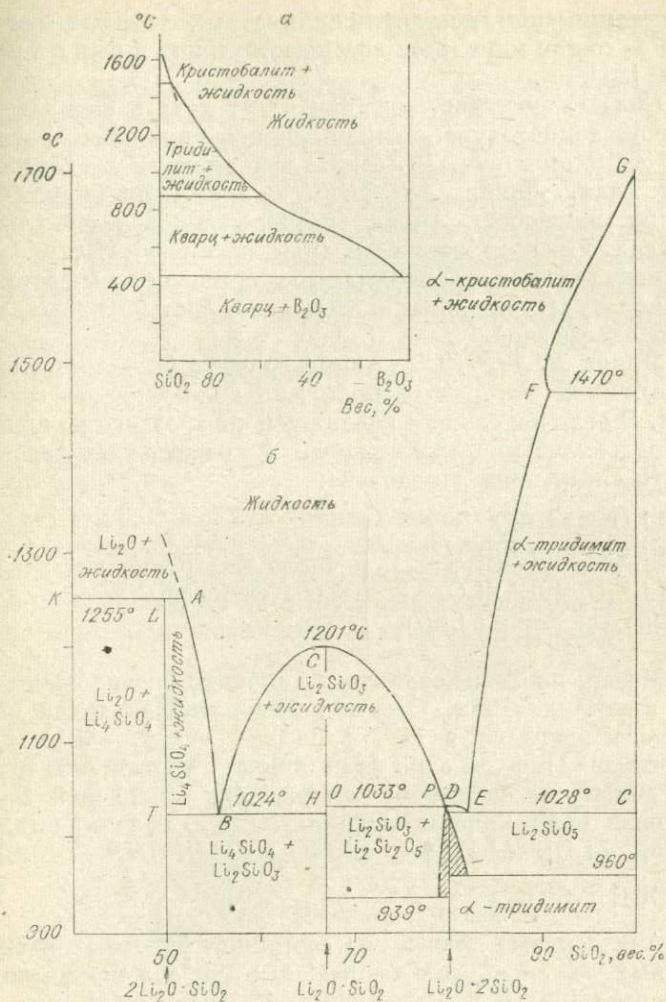


Рис. 49. Диаграммы состояния систем $V_2O_5 - SiO_2$ (а) и $SiO_2 - Li_2O$ (б).

раться такими, чтобы все продукты реакции были стекловидными.

В сосуществующих химически равновесных твердых растворах, распределение компонентов управляется законами термодинамики. Основным источником сведений о тер-

динамическом поведении силикатных твердых растворов — состав минералов, сосуществующих в горных породах [85].

Область составов, которая будет давать расплав при данной температуре, можно оценить с помощью диаграммы состояния (рис. 49, б). На ней имеются две линии и три поля. Линия *ABCDEFG* — линия ликвидус (или линия жидкости). Поле, расположенное выше линии ликвидус — поле жидкости (или расплава). Если фигуративная точка, отражающая состояние системы состав — температура, находится в этом поле, система представляется однофазной.

Линия *KLTHOPC* — линия солидус (или линия твердого), ниже которой расположено поле твердого состояния. В отличие от поля расплава поле твердого не является однозначным и однофазным и представляет совокупность следующих «подполей»:

- | | |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1) $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{SiO}_4$ | } число фаз равно двум и обе фазы твердые; |
| 2) $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$ | |
| 3) $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | |
| 4) $\text{SiO}_{2\text{тридимит}} + \text{Li}_2\text{SiO}_5$ | |

Между линиями солидус и ликвидус расположены поля кристаллизации. Система, фигуративная точка которой расположена в любом из этих полей, обязательно двухфазна, причем одна фаза жидкая, другая — твердая. На диаграмме состояния (см. рис. 49) можно видеть следующие поля кристаллизации: *KLA* — поле кристаллизации Li_2O ; *ALTBA* — Li_4SiO_4 ; *B CDPOHB* — Li_2SiO_3 ; *ECGFE* — $\text{SiO}_{2\text{тридимит}}$.

Аналогичные диаграммы состояния боратных и силикатных систем многих элементов и окислов можно найти в работе [92].

Движение к нужной части диаграммы состояний всегда может быть достигнуто за счет изменения весов образца и флюса. Таким образом, обеспечивается своеобразный, хотя и весьма приближенный, контроль за качественным составом расплава. Например, в серии указанных реакций кислород, способствующий перемешиванию в процессе плавления, можно сделать доминирующим за счет излишка V_2O_3 в исходной смеси. На практике это

достигается использованием в качестве флюса не чистой буры, а смеси буры с борной кислотой.

После завершения основных химических реакций и образования силикатов натрия, кальция и сложных силикатов в результате дальнейшего повышения температуры резко возрастает скорость диффузионных процессов и скорость растворения SiO_2 и силикатов. Благодаря диффузионным процессам, выравниваются концентрации растворов силикатов на различных участках, и в первом приближении образуется относительно однородный расплав. Дегазация и гомогенизация за счет молекулярной диффузии при малой вязкости расплава завершают процесс получения истинного расплава.

ВЫБОР ФЛЮСОВ ДЛЯ СПЛАВЛЕНИЯ

Лучший флюс для горных пород — борный ангидрид B_2O_3 (см. рис. 49, б); практически при любых реальных соотношениях $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ для температур плавления (800—1200°C) получают расплавы. Ниже приведены точки плавления некоторых силикатов и боратов.

Соединения	Температура плавления, °C
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1088
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	960
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	741
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	694
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	783
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	966
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	947
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1540
$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1095
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1554
$\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1142
$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	1604
$\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1060

Замена SiO_2 на B_2O_3 существенно понижает точки плавления большинства окислов. Окись бора обладает летучестью. Поэтому обычно используются боратные соли натрия [243, 238, 228, 210] и лития (149, 91, 104, 190, 250, 224, 232, 193, 159, 219, 180, 240), их смеси и ряд других соединений. Из диаграммы плавкости системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ следует, что практически при любых соотношениях $\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ при используемых температурах флюс из

этих окислов является жидким. Иногда для повышения разлагающей способности флюса в небольших количествах вводятся такие добавки, как углекислый литий Li_2CO_3 [205], нитрат натрия NaNO_3 , фториды натрия и калия.

Из перечисленных флюсов тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) имеет самую низкую точку плавления. Но $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — соль слабой кислоты и сильного основания. Поэтому она недостаточно активна для основных пород. Для такого типа материалов удобны бораты лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ — соли слабой кислоты и слабого основания, а именно: метаборат LiBO_2 и тетраборат $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($n = 1$ и 2 соответственно).

Тетраборат лития высокой чистоты выпускается промышленностью. Он плавится при температуре 915°C , поэтому при 1000°C (обычно используемая температура плавления) это еще довольно вязкая жидкость. Метаборат намного активнее тетрабората. Он быстро растворяет большинство силикатов и многие несиликаты, давая стекло, механически прочное и негигроскопичное.

К сожалению, безводный метаборат лития получить в большом количестве трудно. Правда, вместо метабората можно использовать смеси тетрабората или борной кислоты с карбонатом лития. Из-за летучести окиси лития и образования перекиси лития смешиваемые флюсы должны быть сплавлены, измельчены, просеяны и герметизированы до использования.

Повысить щелочность и понизить точку плавления промышленного тетрабората лития можно добавкой окиси лития Li_2O . Смесь Li_2O и B_2O_3 в весовом соотношении 3 : 2 плавится при температуре 700°C , при 1000°C — это жидкий расплав.

Для приготовления такого флюса [209] исходные материалы берутся в следующих количествах, (г): $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — 38,0, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$ — 29,6, La_2O_5 — 13,2. Окись лантана добавляется в качестве тяжелого абсорбента.

До взвешивания две соли лития прокаливаются при 500°C , а окись лантана — при 900°C . Смесь высыпается в платиновый или графитовый тигель и нагревается в течение 10 мин при 1000°C . За это время растворяется окись лантана и прекращается бурное выделение газа. Чтобы предотвратить разбрызгивание расплава на внутренние части печи, тигель закрывается крышкой.

Расплав выливается на массивную алюминиевую полированную плиту. Чтобы избежать расплавления алюминия и вплавления в него стекла, расплав должен растекаться по плите толщиной не менее 3 мм. Стекло измельчается в грубый порошок и засыпается в герметическую посуду. За длительный промежуток времени, особенно если он тонко измельчен, флюс может поглотить несколько процентов воды. Но она легко удаляется прокаливанием порошка при 450°C в течение 2 ч.

ТРЕБОВАНИЯ К ТИГЛЯМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫМ ДЛЯ СПЛАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Предварительно слегка перемешанная, вручную или механически, смесь пробы и флюса высыпается в тигель. В настоящее время для сплавления используются платиновые, золотые, золото-платиновые, родиевые, платино-золото-родиевые, золото-палладиевые, графитовые; карбид и нитрид борные и другие тигли.

Самые дешевые, удобные и доступные — графитовые тигли, сделанные высверливанием нужной полости в графитовом стержне высокой чистоты [197]. Если графитовые тигли предварительно прокалены, то расплав собирается в королек и легко выливается из тигля без потерь. Если расплавы прилипают к графиту, нужно попробовать различные сорта графита. К сожалению, характеристики графита, обеспечивающие самые лучшие результаты, пока еще недостаточно изучены. Тигли, конечно, должны быть свободны от выщукостей и других механических несовершенств. Многократность использования графитовых тиглей зависит от толщины их стенок и атмосферы печи.

Если внутри муфеля воздух циркулирует слишком свободно, тигли очень быстро сторают. Полное же исключение воздуха ведет к уменьшению компонентов, способствующих окислению, и карбониллов. При нормальных условиях сплавления, подобранных экспериментально, тигли окисляются медленно и каждый может быть использован несколько раз.

Однако полученные в них королёчки часто покрыты тонким рваным слоем графита, который может изменить интенсивность аналитических линий элементов Si, Al и Mg на 3% [141]. На результаты анализа Fe, Mn, Ti, Ca

и К графит не влияет. Кроме того, при сплавлении в графитовых тиглях сульфатсодержащих пород полностью выгорают сера и частично фосфор и железо (165, 194]. Следует отметить, что использование графитовых тиглей нередко ограничивается тем, что примеси графита переходят в расплав, особенно при плавлении в них таких материалов, которые содержат легко окисляемые компоненты.

Использование стекловидных графитовых тиглей в значительной степени исключает перечисленные недостатки [87], так как они не имеют наружных пор; непроницаемы для газов; устойчивы по отношению к концентрированным кислотам, не загрязняют расплав примесями. Но применение их рационально только в инертной атмосфере печи, поскольку на воздухе при температуре выше 800°C они быстро сгорают.

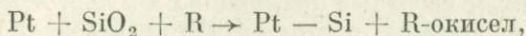
При сплавлении в платиновых тиглях и в тиглях из благородных металлов потери элементов не наблюдаются. Для полной гарантии исключения каких-либо потерь элементов при сплавлении к флюсу можно добавлять некоторое количество (до 2%) нитрата натрия, который способствует переходу неустойчивых соединений серы в устойчивые сульфатные.

Сплавление в платиновых тиглях необходимо выполнять в высокочастотной индукционной печи или пламени горелки, обеспечивающих скачкообразное изменение температуры. Атмосфера печи должна быть агрессивной, так как уменьшение ее окисляющих свойств приводит к быстрому экстрагированию в платину из расплава Fe, Cu, Pb, Co, Mn и ряда других элементов. Осажденные металлы не только делают ненадежным анализ, но и при последующих сплавлениях, возвращаясь, загрязняют расплав. Тигли из чистой платины неудобны по той причине, что расплав смачивает их поверхность, и значительное количество стекла остается в тигле после выливания. Масса прилипшего стекла зависит от плотности и вязкости расплава. Прилипшее стекло можно устранить сплавлением с карбонатом натрия, но эта операция по времени равнозначна самому препарированию образца.

Следует обратить внимание еще на ряд присущих платине свойств. Она образует эвтектику с элементарным кремнием и бором. Поскольку температура их образования ниже используемых температур плавания, то вре-

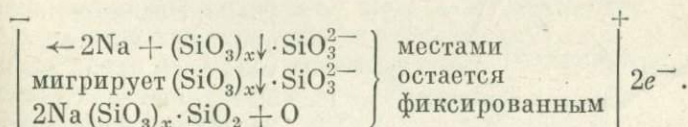
мя жизни Pt-тиглей резко сокращается за счет образования малых радиальных трещин длиной несколько миллиметров. Примечательно, что термодинамическая стабильность окислов кремния и бора настолько высока, что вклад в энергию образования эвтектик несуществен. Тем не менее, когда сырье растворяется во флюсе при температурах 1000—1300°C, наблюдается восстановление окислов Si и B и образование Pt — Si-эвтектики [99, 139].

Реакцию этого процесса можно записать следующим образом:



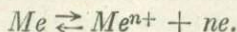
откуда очевидно, что нагревание в воздухе при достаточно высокой температуре должно тормозить реакцию восстановления кремния за счет окисления восстанавливающего вещества. Существенно, что эта реакция окисления в платиновом тигле может идти без каких-либо побочных эффектов, приводящих к порче тигля.

Наряду с образованием эвтектик имеет место и миграция металлической платины в стекло. Процесс миграции элементов в стекле соответствует следующей схеме:



Прилипание жидкого стекла к стенкам платинового тигля обусловлено наличием окисного слоя на поверхности металла, который является объектом различных химических процессов. При используемых температурах плавления платина окисляется стеклом, в то же время эти окислы растворяются в последнем. Прилипание наблюдается тогда, когда доминирующим будет первый процесс, что имеет место в большинстве случаев из-за высокой активности расплавленных боратных стекол.

Явление прилипания имеет электрохимическую природу. Образование химической связи идет параллельно с переходом электронов из металла в жидкое стекло. Если Me^{n+} — заряженный катион, то вследствие катодного процесса Me^{n+} переходит из металлического электрода в окисное состояние и затем в раствор



Процесс сопровождается изменением свободной энергии $\Delta\sigma$ системы

$$\Delta\sigma = -nFV,$$

где n — число участвовавших электронов, V — электродвижущая сила, F — число Фарадея.

Малое изменение свободной энергии окислительной реакции платины приводит к возникновению потенциала полужайки жидкое стекло — платина. Уменьшение окислов платины, сводящее прилипание к нулю, легко реализовать, пропуская постоянный ток через гальваническую пару платина — жидкое стекло (рис. 50). Поскольку необходимо исключить любой механический контакт между электродом и поверхностью стекла, применяется высоко-

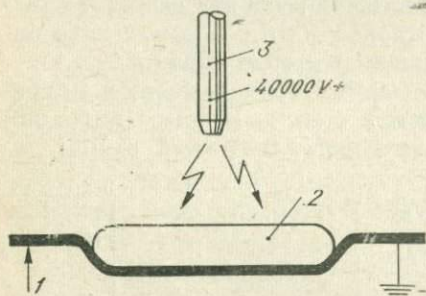


Рис. 50. Схема плавления пробы в платиновом тигле под напряжением. 1 — платиновый тигель; 2 — жидкое стекло; 3 — электрод.

вольтный разряд. Действие искры уменьшает окисный слой, вследствие чего увеличивается электрическое сопротивление в месте удара. Последовательно проходя участок за участком, искра уменьшает окисный слой по поверхности и осуществляет, таким образом, процесс очистки, который продолжается до тех пор, пока не будут восстановлены все окислы. Плотность тока искры должна быть достаточно высокой, чтобы ее действие могло конкурировать с одновременно идущей реакцией окисления.

Золотые тигли загрязняются меньше, и флюс не смачивает их стенки. Однако температура плавления золота так низка, что имеется опасность их разрушения. Поэтому предпочтительнее использовать тигли из платины (с гальваническим покрытием их поверхности золотом), а также из золото-платинового (5—10% Au) и золото-палладиевого (80% Au + 20% Pd) сплавов, плохо смачивающихся расплавами. Малые остатки последних легко удаляются резким охлаждением тигля в воде.

При анализе следовых элементов сплавление можно вести в тиглях из нитрида или карбида бора, если обна-

вужено, что при сплавлении в платиновых или графитовых тиглях наблюдаются потери.

Нитрид и карбид бора сравнительно редко используются в качестве материала для тиглей, так как промышленные методы их изготовления плохо разработаны. Некоторые тигли из этих материалов работают хорошо, другие крошатся или вообще ломаются. Основное их преимущество заключается в том, что сплавление можно проводить в активной среде с гарантией отсутствия загрязнения и потерь. Основные рекомендации по использованию этих тиглей: 1) хранить сухими, чтобы предотвратить раскаливание; 2) предварительно перед использованием прокалить при 950°C в течение 2 ч; 3) сплавление выполнять при низкой температуре.

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛА ИЗ ПРОБ ГОРНЫХ ПОРОД

В первом приближении стекла можно рассматривать как переохлажденные жидкости. Во многих отношениях они подобны типичным твердым телам, однако между ними имеются четкие отличия: все свойства стекол изотропны и скалярны.

Основная причина видимой устойчивости стекла — весьма быстрое возрастание вязкости силикатного расплава при быстром понижении его температуры ниже точки затвердевания. Возрастание вязкости при резком охлаждении препятствует возникновению упорядоченной ориентировки ионов, атомов и групп атомов типа MO_4 или M_2O_7 и образованию мелких силикатных кристаллов, представляющих собой начальную стадию кристаллизации фаз.

Вероятность образования стекла из данного расплава зависит не только от координации ионов, но также от полярных сил, форм и размера молекул, которые могут препятствовать упорядоченной ориентации в кристаллической решетке. Чем более неправильны, крупны и объемисты атомные группы, тем более они способны затвердевать в виде стекла.

Кривая зависимости вязкости от температуры для стекла состава: 69,73% SiO_2 , 20,96% Na_2O , 9,06% CaO и 0,18% R_2O_3 (рис. 51) показывает, что при понижении

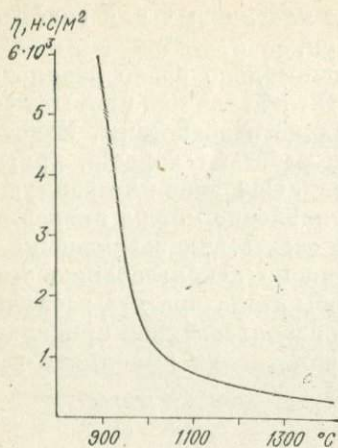


Рис. 51. Температурная кривая вязкости.

температуры вязкость расплава возрастает сначала медленно, затем чрезвычайно быстро, почти скачкообразно. Процесс заканчивается переходом первоначально жидкого расплава в твердое хрупкое стекло. Переходная область из жидкого в твердое состояние является областью кристаллизации.

Возможность получения из расплава стекла зависит только от быстроты перехода к низким температурам. Температурная область ускоренного возрастания вязкости начинается при больших степенях переохлаждения,

чем максимум спонтанного образования кристаллических центров и скорость кристаллизации в кристаллизующихся стеклах (рис. 52). Универсальной формулы, выражающей зависимость вязкости расплава от температуры, пока нет. Имеющиеся эмпирические формулы только качественно отражают характер этой зависимости.

Положение и протяженность температурной области перехода стекла из жидкого состояния в твердое зависят от его состава. Изотермы вязкости для расплавов $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ (рис. 53) свидетельствуют о том, что изменение в расплаве содержания SiO_2 существенно влияет на процесс образования стекла. На переход расплава в стеклообразное состояние влияет его исходная вязкость. Чем она выше, тем легче осуществить этот переход. Принимая во внимание сложность процесса, трудно говорить об однозначной связи между вязкостью и составом расплава. Каждый из его компонентов воздействует на вязкость по-своему, в тесной зависимости от полного состава расплава (см., например, рис. 54, а, б). Ход кривых на рис. 54, а примерно одинаков. Несколько иначе влияет добавка B_2O_3 . При температуре 800°C вязкость исходного стекла понижается при возрастающих добавках B_2O_3 , причем когда величина добавок достигает 25%, наблюда-

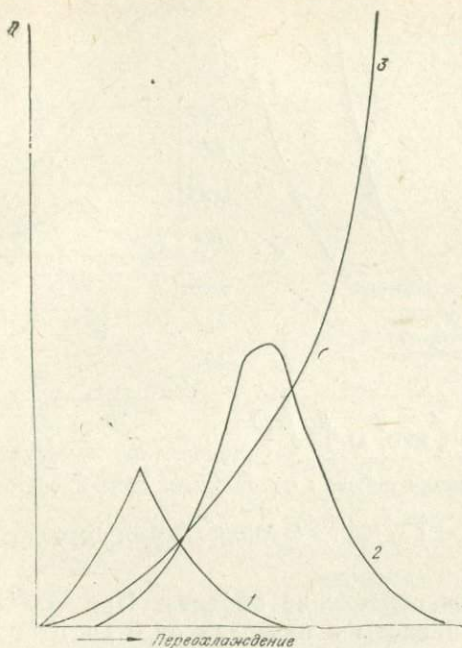


Рис. 52. Соотношение между переохлаждением, скоростью роста кристаллов, зародышеобразованием и вязкостью.

1 — кривая скорости роста кристаллов; 2 — кривая зародышеобразования; 3 — кривая вязкости.

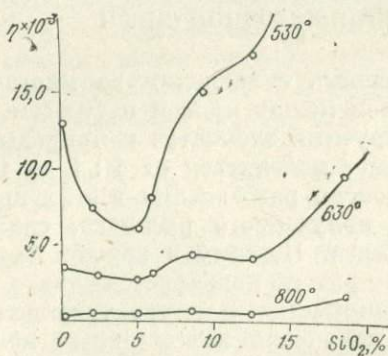


Рис. 53. Вязкость расплавов $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ при трех температурах.

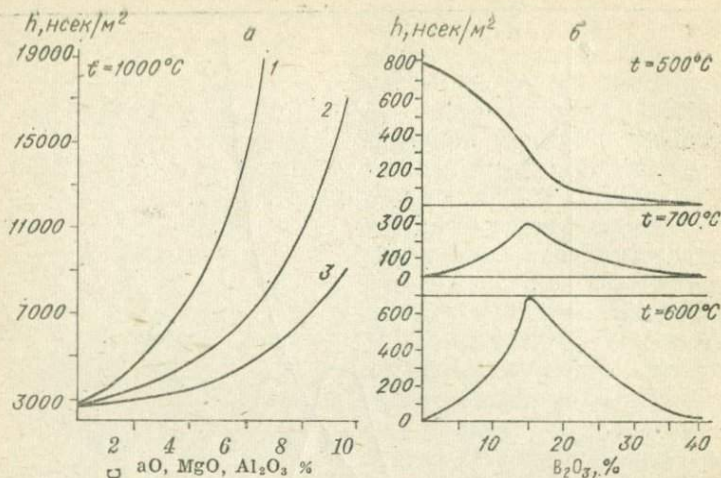


Рис. 54. Влияние добавок на вязкость стекол состава $[\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2]$.

а) 1 — MgO ; 2 — Al_2O_3 ; 3 — CaO ; б) B_2O_3 .

ется заметное ослабление эффекта. При 700°C содержание борной кислоты в пределах от 0 до 15% вызывает увеличение вязкости, а свыше 15% B_2O_3 вязкость вновь падает.

УСЛОВИЯ СПЛАВЛЕНИЯ И СОСТОЯНИЕ ИСХОДНОЙ СМЕСИ

Эффективность сплавления во многом определяет соотношением между пробой и флюсом. В зависимости от анализируемых элементов и природы образцов это отношение может изменяться от 1 : 1 до 10 : 1 и выше. Повышение степени разбавления в этих пределах, улучшая качество получаемого расплава, снижает чувствительность анализа. Поэтому в каждом конкретном случае опытным путем подбирается такое разбавление, которое при минимальной потере чувствительности обеспечивало бы получение качественных излучателей.

Стеклообразное состояние весьма сложно. В первом приближении можно считать, что стекло представляет раствор различных окислов и силикатов в SiO_2 как раст-

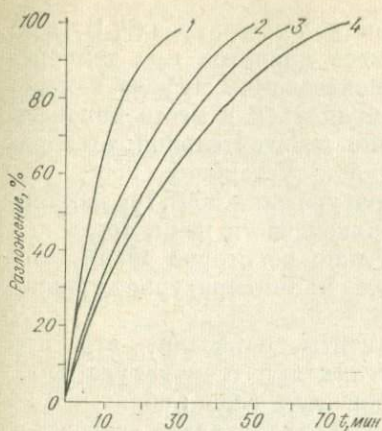


Рис. 55. Скорость разложения CaCO_3 в присутствии SiO_2 при 700°C .

1 — $(\text{CaCO}_3 + 3 \text{SiO}_2)$; 2 — $(\text{CaCO}_3 + 2 \text{SiO}_2)$; 3 — $(\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2)$; 4 — CaCO_3 .

ность получения неомогенных стекол. Поэтому для силикатов рабочее отношение лежит в интервале 3 : 1 и 10 : 1, для несиликатов SiO_2 может быть добавлена в процессе сплавления. Меньшие отношения требуют более высоких температур плавления. Увеличение содержания SiO_2 существенно ускоряет разложение (рис. 55).

В зависимости от используемого флюса, степени разбавления и состава анализируемого материала температура плавления колеблется от 600 до 1300°C . Два минерала могут образовать непрерывную серию твердых растворов только выше некоторой определенной температуры — критической T_c . При более низких температурах раствор может стать неустойчивым в определенном диапазоне состава [85]. Область несмешиваемости в бинарном твердом растворе $(A, B)M$ показана на рис. 56. При температуре выше несмешиваемости T_c раствор непрерывен от AM до BM . Ниже T_c сосуществуют две кристаллические фазы: богатая AM и богатая BM . В критической точке раствора C обе эти фазы становятся идентичными.

Сплавление в инертной атмосфере, например, в атмосфере азота, как правило, производится в муфельной

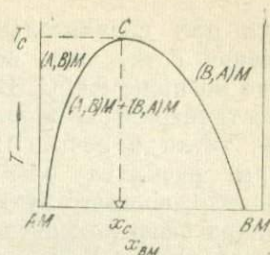


Рис. 56. Область несмешиваемости в бинарном растворе $(A, B)M$.

C — критическая точка;
 x_c — критический состав;
 T_c — критическая температура.

ворителе. С этой точки зрения при увеличении отношения флюс—образец выше 10 : 1 из-за малого содержания окиси кремния появляется вероятность

печи при сравнительно низких температурах. В воздушной среде чаще всего смесь плавится при температуре не ниже 900°C . При использовании муфеля измерение температуры должно выполняться в месте нахождения тигля в печи. Измерение действительной температуры расплава очень трудно. Установка 950° , как правило, соответствует температуре ниже 900° , так как термомпара чаще находится в верхней части печи, тогда как тигель внизу. Более того, нужно некоторое время, чтобы холодный тигель пришел в температурное равновесие.

Многочисленные эксперименты показали, что при сплавлении в графитовых тиглях при температуре 900°C в течение 15 мин при соотношениях флюс : образец 5 : 1 и 7 : 2 ни один из компонентов силикатов не вступает в реакцию полностью. Малое время сплавления, особенно при низких соотношениях и температуре, может дать грубо неоднородное стекло [99].

Время бурного протекания реакций в расплаве составляет 10% от общего количества времени, необходимого для полной гомогенизации, остальные 90% приходятся на окончательное растворение зерен кварца. Поэтому большее время плавления и большая температура предпочтительны. Повышение температуры неизбежно уменьшает плотность расплава, что способствует его гомогенизации. Однако следует иметь в виду, что при высоких температурах изменение скоростей плавления непропорционально температуре. Так, в температурном интервале $1100 - 1450^{\circ}\text{C}$ повышение температуры на 50° удваивает скорость плавления. Высокие температуры особенно нежелательны, так как возникает опасность потери заметных количеств элементов, особенно щелочных. Сплавление в платиновом тигле должно продолжаться, по крайней мере, в течение 10 мин после полного разложения.

Процесс сплавления можно ускорить, если в смесь ввести предварительно сплавленный силикат натрия. Окись бария также заметно ускоряет плавление вследствие значительного понижения вязкости расплава. Большое значение имеет физическое состояние компонентов смеси будущего расплава, при котором они загружаются в печь. Рыхлая порошкообразная смесь будет плавиться иначе, чем брикетированная. В брикетированной

смеси возрастает теплопроводность, вследствие чего сокращаются потери щелочей и трехоксида бора, улучшается гомогенизация расплава. На скорость плавления влияет размер зерен кварца (рис. 57). Поглощаемая при плавлении теплота так велика, что полное расплавление смеси, содержащей фракцию крупнозернистого песка, при температуре 1200°C наступает через 10 мин. Плавление смеси с порошкообразным кварцем происходит при 1100°C . Уменьшение величины зерна кварца от 0,28 до 0,03 мм при всех прочих равных условиях

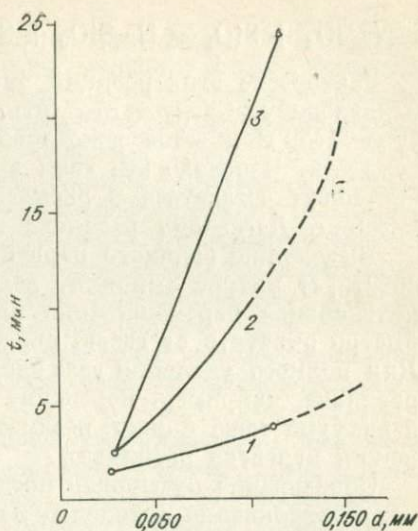
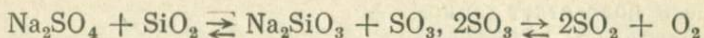


Рис. 57. Влияние величины зерна кварца на скорость плавления. 1—диаметр зерен кварца 0,03 мм; 2—0,11; 3—0,28 мм.

повышает скорость стеклообразования в 8—9 раз [99]. На плавкость особенно сильно влияет уплотненность отдельных частиц известняка.

Скорость плавления зависит также от влажности флюса. Плавление ускоряется при использовании буры, содержащей кристаллически связанную воду, вместо безводной. Смачивание кварцевых зерен бурой, растворившейся в собственной кристаллизационной воде, происходит намного полнее, чем безводным вязким расплавом при значительно более высоких температурах.

При содержаниях влаги в пределах 1—4% гомогенизация улучшается. Однако при больших количествах воды в исходном материале образуются конкреции, которые препятствуют гомогенизации. В процессе плавления из расплавов выделяются газообразные продукты реакции. В основном это двуокись углерода и серы и большое количество водяного пара. Например, в сульфатсодержащих породах происходят следующие гетерогенные реакции:



Равновесие этих реакций определяется температурой и давлением. Следует отметить, что даже при температуре 1450°C имеется некоторое количество остаточного сульфата. Частично эти газы в виде маленьких пузырьков могут оставаться в расплаве, способствуя кристаллизации. Дегазация расплава имеет большое значение.

Выделению водяного пара и газов из расплава способствует нитрат аммония, вследствие чего происходит интенсивное перемешивание расплава. Расплав можно быстро очистить от газов, обработав его ультразвуком. Для полного удаления газа следует увеличить текучесть расплава, например, повышая температуру. Плавление в вакууме тоже можно рассматривать как путь улучшения качества расплава.

Образование пузырьков предотвращает предварительное прокаливание исходного материала (без флюса) при температуре 1200°C в течение 2 мин. При этом уходят CO_2 ; большая часть кристаллизационной воды; разлагаются карбонаты; сульфиды и окислы переходят в высшую степень окисления [139].

Если расплав после вытаскивания из печи сразу не выливается из тигля, наблюдаются микросегрегации. Следствие последних — большие интенсивности излучения для большинства элементов. Однако действительные интенсивности линий заметно зависят от температуры плавления. Отмечается [209], что при сплавлении при 780°C скорость счета для FeK_α -линии равна 89 000 имп/с, а при сплавлении при 900°C и выше — 86 000 имп/с. Если после сплавления при 900°C расплав в течение 45 с держится в тигле, скорость счета становится равной 89 000 имп/с. Если ожидаются сегрегации, образец должен быть расплавлен при температуре выше 950°C. Индикатором сегрегации является изменение интенсивности линии, например, железа [209].

ФОРМОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ИЗ РАСПЛАВОВ ПОРОД

Процесс формирования излучателей из расплавов условно расчленяется на две стадии: образование формы и ее закрепление. Первая осуществляется прессованием рас-

плава, вылитого в соответствующую форму (кольцо, диск, шайбу), или непосредственно в самом тигле. Фиксация приданной формы обеспечивается различными процессами и является более длительной, трудоемкой и дорогостоящей, чем сам процесс формования.

На данной стадии препарирования определяющую роль играет зависимость вязкости и поверхностного натяжения стекла от температуры. Характер связи между вязкостью и температурой позволяет, резко варьируя температуру, получать стекла пужной для формования пластичности. Для закрепления приданной излучателю формы достаточно стекло охладить до еще более низкой температуры, при которой оно утрачивает последние признаки текучести.

Основное условие успешного формования — правильно выбранный температурно-временной режим, который, обеспечивая резкое возрастание вязкости, одновременно должен исключать любую возможность кристаллизации стекла. С того момента, когда расплав начинает выливаться, он чрезвычайно быстро охлаждается. Поэтому температурная область формования должна быть максимально близкой к тому пределу, при котором кривая вязкости делает крутой изгиб. Это необходимо для того, чтобы получаемая форма излучателя возможно скорее закреплялась, и затвердевшее стекло можно было бы удалять, не задерживая формование очередного расплава.

На тепловой режим формования сильно влияет разность температур между соприкасающимися поверхностями стекла и формирующего устройства. Эта разность температур определяет скорость теплопередачи и градиент температуры стекла. Температура формирующей поверхности должна поддерживаться в довольно узком интервале. Принимая во внимание, что при выливании расплав уже существенно остыл, она может быть в пределах от 280°C (для графитовых плунжера и формы) до 400°C (для диоралюминиевых формирующих поверхностей). Если поверхность плунжера нагревается выше определенной температуры, то расплав прилипает к ней; если ниже, то расплав быстро охлаждается, вследствие чего ухудшается поверхность стекла.

При выборе материала формирующей поверхности следует руководствоваться его теплоемкостью и теплопроводностью. Он должен обладать жаростойкостью (про-

должительная работа при высокой температуре); термостойкостью (периодические, часто резкие изменения температуры); химической устойчивостью (коррозионное действие стекломассы и воздуха при высокой температуре); механической прочностью; твердостью (истирание стекломассой) и долговечностью.

Чаще всего формующие поверхности изготовляют из металла (чугуна, бронзы, латуни, дюралюминия), реже из графита. Применяются и специальные сплавы: перлитовые и аустенитовые чугуны; хромоникелевые стали; сплавы, содержащие в разных сочетаниях кремний, алюминий, марганец, хром, никель, ванадий, вольфрам, иногда при полном отсутствии железа. Как правило, эти сплавы дороги, поэтому ими покрывают только поверхность формующих деталей, которые изготавливают из обыкновенной стали. Сопоставление стекол, полученных в графитовых и дюралюминиевых формах, спрессованных плунжером из соответствующего материала, показало [161], что в дюралюминиевых формах они обладают лучшей воспроизводимостью, особенно для легких элементов. Последнее вызывает недоумение, но объяснить этот фактор можно, скорее всего, миграцией элементов от верхней к нижней поверхности стекла при его формировании и охлаждении. Охлаждение в графитовых формах ведет к напряжению в стекле и маломасштабным миграциям элементов. Поэтому, насколько возможно, использование графита должно быть исключено на стадии формирования излучателей.

Нужную скорость теплопередачи можно обеспечить, меняя габариты формующих деталей. Широко применяются искусственные средства воздействия на температуру формующих поверхностей: их обогрев или охлаждение, например, воздушное.

Согласно литературным данным, конкретных рецептов получения излучателей из стекла весьма много [243, 141, 158, 259, 225, 188, 260]. Их многообразие вызвано недостаточно изученным поведением остывающего стекла, которое, нередко, спонтанно крошится. Это связано с прочностью стекла. В реальных стеклах установлено несколько уровней прочности, каждый из которых обусловлен определенным дефектом структуры стекла [52]. Наибольшей прочностью в атмосферных условиях обладают бездефектные стекла.

В стеклах типичными дефектами являются микротрещины, микроразрезы, включения, а также резкие нарушения плотности и химического состава в объемах, значительно превышающих элементы микронеоднородной структуры стекла. Последние не относятся к дефектам, так как являются характерными повторяющимися частями структуры реальных стекол. На высшие уровни прочности значительно влияет химический состав.

Резкие нарушения плотности и состава можно связать с растворимостью различных окислов в борате [139]. Она ограничена, поэтому, когда один из компонентов переходит предел этой растворимости, стекло кристаллизуется, и образуются трещины.

Чем больше по размерам дефекты, тем сильнее они влияют на процесс разрушения стекла. Точнее, чем больше локальное перенапряжение вызывает дефект, тем он опаснее. Причиной разрушения может явиться и холодная деформация стекла, имеющая место при выливании расплава при относительно низкой температуре. Она делает стекло очень чувствительным к коррозии в воздухе, что ведет к спонтанному разрушению. Поперечные дефекты мало влияют на прочность стекла, так как не вызывают каких-либо заметных концентраций напряжения. В атмосферных условиях вследствие действия поверхностно-активной среды наиболее опасны дефекты на поверхности стекла.

Одна из причин, вызывающих перенапряжения — резкое охлаждение сформованного стекла. Поэтому закрепление формы должно идти равномерно, без скачкообразного изменения температуры.

На практике это реализуется самопроизвольным остыванием стекла, сформованного при температуре 600—700°C, между асбестовыми прокладками, предварительно нагретыми до 200°C. Продолжительность охлаждения иногда достигает 24 ч [158].

Поверхность остывающего излучателя необходимо шлифовать. Шлифовка обеспечивает правильную геометрическую форму и нужные размеры и сглаживает неровности поверхности.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

Эффективность выбранного температурно-временного режима препарирования стекловидных излучателей существенно зависит от того, с какой стабильностью он выдерживается. Его стабильность можно улучшить, сжав во времени процессы плавления и формования. Это достигается, например, за счет использования при плавлении малых по объему тиглей и соответственно малых количеств сплавляемой смеси и более высокой температуры ($\sim 1300^{\circ}\text{C}$). Допуская формование и остывание стекла в самом тигле и обеспечивая резкий перепад температур струей сжатого воздуха, можно значительно ускорить охлаждение сформованного излучателя.

Однако наиболее полная реализация преимуществ каждой из этих операций возможна только при автоматизации процесса препарирования. Фирмой *Philips* создан полуавтоматический агрегат PW-1234 для препарирования стекловидных излучателей, рекомендуемый для рентгеноспектрального анализа цементов, шлаков, стекол, бокситов, геологических образцов и других материалов. С его помощью один оператор может препарировать гомогенный излучатель за время, соизмеримое со временем выполнения других операций. Температурные режимы основных этапов и время их выполнения заранее запрограммированы, чтобы исключить ошибки со стороны оператора.

Работает PW - 1234 следующим образом. Предварительно просушенный дозированный порошок исследуемого материала засыпается в платиновый тигель, расположенный над высокочастотной нагревательной катушкой индукционной печи. Вторая катушка с рефлекторными пластинами находится сверху и, когда нужно, опускается вниз, пока не окажется над тиглем. При температуре 1200°C порошок прокаливается в течение 2 мин. При этом из него уходят CO_2 , большая часть кристаллической воды; разлагаются карбонаты, сульфиды; окислы переходят в высшую степень окисления. В дальнейшем это предотвращает образование газовых пузырьков в остывающем стекле. После термической обработки исходного материала высокочастотный генератор отключается, катушка поднимается вверх, в тигель добавляется определенное количество флюса и начинается плавление. В течение заданного,

сравнительно малого времени смесь нагревается, затем проплавляется при 1300°C . При такой температуре флюс становится достаточно жидким, чтобы растворить образец за несколько минут и дать гомогенное стекло. Время сплавления задается, а температура может варьироваться в соответствии с химическим составом образца.

При охлаждении через расплав к тиглю пропускается постоянный ток. Он передается расплаву в виде искрового разряда.

Скорость охлаждения регулируется воздушной струей. Вместе эти две операции предотвращают прилипание стекла к тиглю и разрушение его из-за перенапряжений.

После охлаждения до температуры 300°C излучатель легко удаляется из тигля и может помещаться в спектрометр. Полностью процесс препарирования длится несколько минут: около 5 мин для цементного порошка, несколько больше или меньше для других материалов.

Полученные с этой аппаратурой воспроизводимости для всех анализируемых элементов, кроме Si, не выше 0,3—0,4%. Повторное переплавление уменьшило ошибку для SiO_2 с 1,4 до 0,4%, что указывает на тот факт, что сплавления в течение 2 мин иногда недостаточно — остается некоторая неоднородность.

Более совершенная модель PW-8910 агрегата для препарирования рекомендуется фирмой *Philips* для изготовления металлических образцов из стружки, проволоки, осколков и другой подобной структуры. В этой модели гомогенность расплава улучшается за счет перемешивания в процессе плавления вихревым током. Быстрое охлаждение обеспечивается центрифугой, форма изложницы которой может быть подогнана под нужный для спектрометра размер излучателя. Чтобы предотвратить окисление, образец при плавлении и отливке омывается струей аргона. За час агрегат позволяет препарировать 20—30 излучателей.

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ИЗ РАСПЛАВА

Процессы формования и закрепления формы расплава весьма продолжительны и требуют особой тщательности. Поэтому, когда есть необходимость, можно использовать

ускоренный способ препарирования излучателей из расплава.

Резко охлажденный расплав дробится, измельчается до ~ -200 меш в механической ступке или вручную и из порошка прессуется излучатель. Порошки стекол сыпучие, поэтому лучшие излучатели получаются при прессовании их в виде двухслойных дисков. В качестве основы используются поликарбонатная пленка [128], борная кислота [113], целлюлоза [111], алюминиевая фольга, резина [123, 122], пластмасса [54].

Вариантов способа прессования двухслойных дисков весьма много [113, 87, 33, 201]. Каждый из них тем или иным способом гарантирует прочность излучателя.

В общем случае, при условии, что размер частиц меньше 50 мкм, порошки хорошо прессуются при давлении $\sim 2-5$ т/см². Когда связующие свойства материала плохие, можно применять большие давления, вплоть до 50 т/см².

Изучение влияния давления на интенсивность линий спектра флуоресценции показало, что в случае хорошо измельченного материала результаты анализа практически не зависят от давления. Прессование под высоким давлением в пресс-форме часто при снятии напряжения при-

Таблица 22

Сопоставление воспроизводимости результатов анализа при прессовании измельченного стекла (I) и формировании стекловидных излучателей (II)

Соединение	Коэффициент вариации, %			
	I[199]	II[199]	I[145]	II[143]
Fe ₂ O ₃	1,4	1,4	0,22	0,07—0,29
TiO ₂	1,2	1,3	—	0,07—0,78
CaO	1,0	1,3	0,68	0,10—0,67
K ₂ O	1,9	1,4	—	0,10—0,41
SiO ₂	1,5	1,6	0,61	0,03—0,41
Al ₂ O ₃	1,2	1,3	0,44	0,03—0,37

водит к образованию трещин в таблетке. Это связано со слабой деформацией пресс-формы под давлением и может быть исключено прессованием порошка в форме, которая ведет себя необратимо под высоким давлением.

Значимого расхождения в воспроизводимости результатов анализа при препарировании измельченного и формованного стекла нет (табл. 22). Однако учитывая, что измельчая стекло, мы получаем порошок, который, в общем случае, не отвечает всем требованиям гомогенной среды, предпочтение следует отдать формированию стекловидных излучателей.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКЛОВИДНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

Под химической устойчивостью стекла понимается способность его противостоять разрушающему действию воды, влаги и газов атмосферы, а также растворов различных химических реагентов.

Устойчивость стекла зависит от его химического состава и природы действующего агента. Для силикатных стекол характерна сильная способность к адсорбции воды. На поверхности стекла откладывается устойчивая «пленка воды», которая служит причиной многих явлений. Вода в этой пленке не инертна. Она химически связана с поверхностью. Силикаты поверхности стекла, взаимодействуя с водой, гидролизуются. Щелочные силикаты образуют при этом едкую щелочь и гель кремниевой кислоты. Первая может свободно выливаться или оставаться на поверхности (в зависимости от условий разрушения), гель кремниевой кислоты остается на поверхности стекла в виде более или менее равномерного слоя. Толщина этого слоя и его плотность определяют скорость диффузии через него молекул воды. Этот слой замедляет процесс дальнейшего разрушения стекла, скорость которого будет постепенно замедляться по мере утолщения защитной кремнеземной пленки.

Химическая устойчивость стекла резко изменяется с изменением температуры: при повышении температуры на 1° скорость разрушения стекла возрастает на 15—30% (рис. 58). Весьма сильное разрушающее действие оказывает вода при температуре выше 100°C . К аналогичному

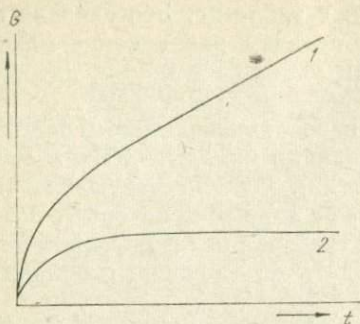


Рис. 58. Зависимость количества G выщелачиваемых фосфатного и силикатного стекол от времени.

1 — силикатное; 2 — фосфатное.

вследствие взаимного обмена ионов натрия и водорода образуется замещенный силикат. Если ионы водорода проникают в стекло, то сразу образуется вода. При участии активного водорода в качестве побочного продукта может образоваться дисилан Si_2H_6 . В стекло могут войти даже ионы N_2^+ , которые в результате вторичной реакции образуют окись азота. В боратных стеклах возможно образование нитрида бора. Химическая устойчивость силикатных стекол в основном зависит от содержания SiO_2 и щелочных окислов. Окись кремния всегда значительно увеличивает химическую стойкость стекла; щелочные окислы понижают ее. Щелочные силикаты наименее устойчивы. При этом в ряде литиевых, натриевых и калиевых силикатов первые наиболее устойчивы, последние — наименее.

явлению относится и адсорбция жидких веществ, которая весьма вредно отзывается на качестве поверхности стекла. Обработка кислотами даже повышает гигроскопичность, что приводит к образованию высокоадсорбирующего слоя геля кремниевой кислоты.

Небезразлично стекло и к окружающей среде. В системе стекло—водород происходит катодная миграция водорода в стекло, в результате которой

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Содержание элементов в пробе при рентгеноспектральном анализе определяется измерением аналитического сигнала — интенсивности той или иной линии и последующего за этим перехода от интенсивности к концентрации с помощью заранее установленной зависимости $I = f(C)$. Как измерения аналитического сигнала, так и вычисления концентрации проводятся с определенными ошибками, которые приводят к погрешностям в результатах анализа. Первая из названных операций приводит в основном к ошибкам случайного характера, вторая — систематического. Величина систематических ошибок определяет правильность анализа, величина случайных ошибок — воспроизводимость (рис. 59), причем хорошая воспроизводимость результатов измерений еще не обеспечивает высокой точности анализа. Точность результатов анализа зависит от совокупности систематических и случайных ошибок. Эффективное применение рентгеноспектрального анализа возможно только при хорошем знании его основных метрологических параметров, характеризующих качество анализа воспроизводимости, правильности, чувствительности и

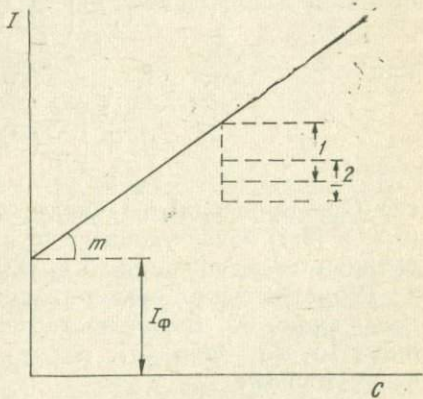


Рис. 59. Систематические (1) и случайные (2) погрешности результатов анализа.

предела обнаружения. Понятия об этих параметрах основаны на методах математической статистики, подробное описание и обоснование которых читатель может найти в литературе, специально посвященной этому вопросу. [67, 46, 39, 98, 83, 48, 2].

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ СПОСОБА АНАЛИЗА

Воспроизводимость — это метрологический параметр, характеризующий рассеяние результатов анализа относительно среднего. Воспроизводимость численно характеризуется средней квадратичной ошибкой

$$S_n = \left[\sum_1^n (\bar{C} - C_i)^2 / (n - 1) \right]^{1/2} \quad (6.1)$$

или

$$S_n = \left\{ \left[\sum_1^n (C_0 - C_i)^2 - \left[\sum_1^n (C_0 - C_i) \right]^2 / n \right] / (n - 1) \right\}^{1/2}, \quad (6.2)$$

где n — число определений; C_i — отдельные результаты параллельных определений; \bar{C} — среднее арифметическое;

$$\bar{C} = \left(\sum_1^n C_i \right) / n \quad (6.3)$$

или

$$\bar{C} = C_0 + \left[\sum_1^n (C_i - C_0) \right] / n, \quad (6.4)$$

где C_0 — произвольное число, близкое к \bar{C} . Выражения (6.2) и (6.4) более удобны для вычислений, чем соответствующие им выражения (6.1) и (6.3).

Геометрический смысл квадратичной ошибки представлен на рис. 60. Вероятность ошибок соответствует значениям 1σ , 2σ , 3σ и 4σ , где σ — дисперсия генеральной совокупности:

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S_n. \quad (6.5)$$

Квадратичная ошибка дана в предположении, что частота появления отдельных результатов описывается нормальным (гауссовым) распределением

$$N(C) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp\left[-\frac{(C - C_0)^2}{2\sigma^2}\right] \Delta C. \quad (6.6)$$

Установлено, что распределение частоты появления рентгеновских квантов точнее соответствует закону Пуассона. Строго говоря, характер распределения частоты отдельных результатов измерения должен устанавливаться в каждом конкретном методе анализа. Однако в большинстве случаев формула Гаусса (6.6) служит достаточно хорошим приближением.

Воспроизводимость анализа чаще характеризуют средней относительной квадратичной ошибкой (коэффициентом вариации):

$$v = (\sigma/\tau) \times 100\%. \quad (6.7)$$

Кроме того, обязательно указывается вероятность того, что результат анализа попадает в интервал значений $(C_0 \pm a)$:

$$P = \int_{C_0 - a}^{C_0 + a} \Phi(C) dC,$$

где $\Phi(C)$ — функция Гаусса. Величину P называют доверительной вероятностью, а P , выраженную в процентах, — статистической надежностью.

Для рядовых измерений используется значение $P=95\%$, что соответствует $a \approx 2\sigma$ (см. рис. 60). Средней квадратичной ошибке σ соответствует статистическая надежность 68,3%, а ошибке 3σ — 99,7%.

Средняя арифметическая ошибка r_n связана со средней квадратичной ошибкой соотношением

$$r_n = 0,8S_n. \quad (6.8)$$

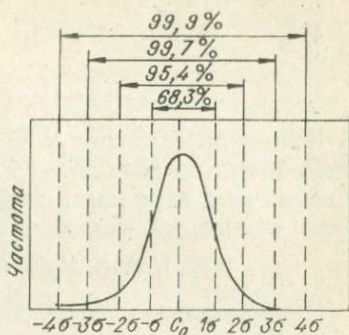


Рис. 60. Геометрический смысл средней квадратичной ошибки.

Коэффициент вариации, обусловленный статистическими флуктуациями скорости счета N , определяется выражением

$$v = (\sqrt{N}/N) \times 100\%. \quad (6.9)$$

Если скорость счета N на месте пика измеряемой линии сопоставима по величине со скоростью счета фона N_{ϕ} , то коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерений скорости счета линии без фона, равен

$$v = [(N + N_{\phi})^{1/2}/(N - N_{\phi})] \times 100\%. \quad (6.10)$$

Следовательно, погрешность измерений резко увеличивается с уменьшением разности $N - N_{\phi}$.

Обычно концентрации элементов в пробе определяются с помощью интенсивностей, измеренных по отношению к интенсивностям тех же линий в эталонном образце. Погрешность измерения относительных интенсивностей находят как сумму погрешностей интенсивности излучения от пробы и эталона:

$$V = [(N + N_{\phi})/(N - N_{\phi})^2 + (N_{\phi}^{\text{эт}} + N_{\phi}^{\text{пр}})] / (N^{\text{эт}} - N_{\phi}^{\text{эт}})^2]^{1/2}. \quad (6.11)$$

Истинная дисперсия σ^2 ввиду ограниченного числа измерений обычно неизвестна, а известна выборочная дисперсия S_n^2 . Неточное знание истинной дисперсии учитывается коэффициентом Стьюдента t , значения которого для различного числа степеней свободы $f = n - 1$ при различных значениях P даны в приложении IV. Если производится n параллельных измерений, область рассеяния среднего результата уменьшается в \sqrt{n} раз:

$$C_0 = \bar{C} \pm t(P, f) \times S_n / (n)^{1/2}. \quad (6.12)$$

Из формулы (6.12) следует, что проводить более четырех параллельных измерений нецелесообразно.

Погрешность анализа определяется, как правило, суммой нескольких компонентов: погрешностью пробоподготовки, погрешностью установки образца в спектрометре, погрешностью, связанной с нестабильностью работы высоковольтного генератора, счетно-регистрирующего устройства и т. д. Общая ошибка, согласно закону сложения случайных ошибок, рассчитывается по формуле.

$$S_n^* = |(\sum S_i^2)^{1/2}|. \quad (6.13)$$

Из анализа формулы (6.13) следует, что значение отдельных ошибок очень быстро падает по мере уменьшения их величины. Следовательно, для повышения точности измерений необходимо в первую очередь уменьшать ошибки, имеющие наибольшую величину. Для выявления относительного вклада каждой ошибки проводится многоступенчатый дисперсионный анализ.

МНОГОСТУПЕНЧАТЫЙ ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ

[Многоступенчатый дисперсионный анализ — необходимый инструмент при разработке новых методик анализа. Он позволяет изучить воспроизводимость каждого этапа анализа, выделить наиболее существенные источники погрешностей и наметить пути их устранения. Планирование эксперимента для проведения дисперсионного анализа по трехступенчатой классификации материала проводится следующим образом (табл. 23). Каждый анализ делается из n параллельных определений, первая ступень имеет t уровней, вторая — k и третья — m . Для проведения расчетов определяют:

1) сумму квадратов результатов всех определений

$$S_1 = \sum_{q=1}^t \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \sum_{v=1}^n C_{qijv}^2; \quad (6.14)$$

2) сумму квадратов итогов каждого анализа, деленную на общее число параллельных определений:

$$S_2 = \left(\sum_{q=1}^t \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m C_{qij}^2 \right) / n; \quad (6.15)$$

3) сумму квадратов итогов по третьим ступеням, деленную на число определений в каждом блоке третьей ступени:

$$S_3 = \left[\sum_{q=1}^t \sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^m C_{qij} \right)^2 \right] / (mn); \quad (6.16)$$

4) сумму квадратов итогов по вторым ступеням, де-

Расположение материала при трехступенчатой классификации

Первая ступень	Вторая ступень	Третья ступень	Параллельные определения	Итого
1	1.1.	1.1.1.	$C_{1111} C_{1112} \dots C_{111n}$	C_{111}
		⋮	⋮	⋮
		1.1.m.	$C_{11m1} C_{11m2} \dots C_{11mn}$	C_{11m}
	⋮			
	⋮			
	1.k.	1.k.1.	$C_{1k11} C_{1k12} \dots C_{1k1n}$	C_{1k1}
		⋮	⋮	⋮
		1.k.m.	$C_{1km1} C_{1km2} \dots C_{1kmn}$	C_{1km}
	⋮			
	⋮			
t	t.1.	t.1.1.	$C_{t111} C_{t112} \dots C_{t11n}$	C_{t11}
		⋮	⋮	⋮
		t.1.m.	$C_{t1m1} C_{t1m2} \dots C_{t1mn}$	C_{t1m}
	⋮	⋮	⋮	⋮
	⋮	⋮	⋮	⋮
	t.k.	t.k.1.	$C_{tk11} C_{tk12} \dots C_{tk1n}$	C_{tk1}
		⋮	⋮	⋮
		t.k.m.	$C_{tkm1} C_{tkm2} \dots C_{tkmn}$	C_{tkm}

ленную на число определений в каждом блоке второй ступени:

$$S_4 = \left[\sum_{q=1}^t \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m C_{qij} \right)^2 \right] / (knm); \quad (6.17)$$

Дисперсионный анализ при трехступенчатой классификации материала

Рассеяние между уровнями ступеней	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия	Компоненты дисперсий
Первая ступень	$S_4 - S_5$	$t - 1$	S_4^2	$kmn\sigma_1^2 + mn\sigma_2^2 + n\sigma_3^2 + \sigma_4^2$
Вторая ступень	$S_3 - S_4$	$t(k - 1)$	S_3^2	$mn\sigma_2^2 + n\sigma_3^2 + \sigma_4^2$
Третья ступень Между параллельными определениями	$S_2 - S_3$ $S_1 - S_2$	$t_k(m - 1)$ $tkm(n - 1)$	S_2^2 S_1^2	$n\sigma_3^2 + \sigma_4^2$ σ_4^2
Сумма	$S_1 - S_5$	$tkmn - 1$	S_Σ^2	σ_Σ^2

5) квадрат общего итога, деленный на общее число определений:

$$S_5 = \left(\sum_{q=1}^t \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m C_{qij} \right)^2 / (tkmn). \quad (6.18)$$

После вычисления вспомогательных величин S_1, S_2, S_3, S_4 и S_5 производят расчеты по схеме, представленной в табл. 24. Дисперсии $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \sigma_3^2$ и σ_4^2 обусловлены рассеянием соответственно между уровнями первой, второй и третьей ступеней и воспроизводимостью параллельных определений. Оценка статистической значимости величин $F = S_2^2/S_1^2, F = S_3^2/S_2^2, F = S_4^2/S_3^2$ производится с помощью критерия Фишера, значения которого для $P = 95\%$ и различных значений степеней свободы f_1 и f_2 приведены в приложении V. Если одно из значений F окажется незначимым, то две оценки для одной дисперсии объединяют вместе и находят \bar{S}^2 по формуле

$$\bar{S}^2 = (f_i S_i^2 + f_j S_j^2) / (f_i + f_j), \quad (6.19)$$

где f — число степеней свободы на каждой ступени.

Описанный дисперсионный анализ может быть применен при изучении относительного вклада погрешностей, связанных с неоднородностью анализируемого материала и т. д.

ПРАВИЛЬНОСТЬ И ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Правильность анализа — это метрологический параметр, характеризующий близость к нулю систематической погрешности. Правильность анализа устанавливается сравнением найденных по данной методике концентраций в стандартных образцах с аттестованными содержаниями. Сравнение выполняется с помощью коэффициента Стьюдента

$$t = (\bar{C} - C_{\text{ист}}) \times (n)^{1/2} / S_n. \quad (6.20)$$

Если значение $|t|$, рассчитанное по формуле (6.20), меньше табличного значения для $P = 95\%$, то сравниваемый результат не отличается от истинного значения концентрации $C_{\text{ист}}$. Если t превосходит табличное значение для $P = 99\%$, то \bar{C} отличается от $\bar{C}_{\text{ист}}$. Для случая $t_{05} < t < t_{99}$ необходимо провести дополнительные исследования. При отсутствии стандартных образцов правильность методики анализа оценивают путем сравнения с результатами анализа, выполненного другими методами. Чаще всего такое сравнение проводят с результатами химического анализа. Значимость расхождений между результатами рентгеновских и химических методов анализов оценивается с помощью t критерия по формуле

$$t = (\bar{C}_{\text{рентг}} - \bar{C}_{\text{хим}}) [n_1 n_2 / (n_1 + n_2)] / (\bar{S}^2)^{1/2}, \quad (6.21)$$

где n_1 — число параллельных определений рентгеноспектральным методом; n_2 — число определений химическим методом. Среднее взвешенное дисперсий (если они значимо не различаются) находят по формуле

$$\bar{S}^2 = [(n_1 - 1) S_{\text{рентг}}^2 + (n_2 - 1) S_{\text{хим}}^2] / f. \quad (6.22)$$

Число степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$. Если значение t , вычисленное по формуле (6.21), для $P = 95\%$ меньше табличного, то считается, что средние значения $\bar{C}_{\text{рентг}}$ и $\bar{C}_{\text{хим}}$ различаются незначимо. Если t больше табличного для $P = 99\%$, то расхождение средних значений концентраций, полученных рентгеноспектральным и химическим методами, значимо.

Кроме того, сравнение двух аналитических методов можно проводить следующим образом. Имея результаты

текущих анализов проб двумя методами, вычисляют разности

$$\Delta_i = C_i - C'_i, \quad (6.23)$$

где C_i и C'_i — результаты определения концентрации в одной и той же i — той пробе двумя методами. Если сравниваемые методы дают одинаковые результаты, то при достаточно большом числе измерений

$$\sum_1^n \Delta_i = 0. \quad (6.24)$$

При небольшом числе измерений проверяют значимость отличия $\sum \Delta_i$ от нуля с помощью t -критерия по следующей формуле:

$$t = \bar{\Delta} (n)^{1/2} / (S_{\Delta}^2)^{1/2}, \quad (6.25)$$

где

$$S_{\Delta}^2 = \left[\sum_1^n \Delta_i^2 - \left(\sum_1^n \Delta_i \right)^2 / n \right] / (n - 1).$$

Систематическое расхождение результатов анализа следует считать установленным, если его величины статистически значимо отличны от нуля.

Точность анализа — это метрологический параметр, объединяющий два параметра: воспроизводимость и правильность. Количественно она определяется двумя показателями: полнотой исключения систематических погрешностей с обязательным указанием способа проверки и средним квадратичным отклонением.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СПОСОБА АНАЛИЗА И ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Под чувствительностью способа анализа следует понимать отношение изменения выходного сигнала к соответствующему изменению концентрации.

Для линейной зависимости $I = f(C)$ численное значение чувствительности равно величине углового коэффициента градуировочного графика, т. е.

$$\Delta I / \Delta C = m, \quad (6.26)$$

Чувствительность связана с такой важнейшей характеристикой метода, как предел обнаружения.

Под пределом обнаружения понимается такая наименьшая концентрация, при которой можно обнаружить присутствие анализируемого элемента с заданной статистической надежностью.

Обнаружение присутствия элементов в пробе производится путем регистрации аналитического сигнала, характерного для данного элемента. При современных методах регистрации в рентгеновской спектроскопии аналитическим сигналом служит скорость счета электрических импульсов, возникших под действием квантов рентгеновского излучения в детекторе того или иного типа. Аналитический сигнал всегда регистрируется на некотором фоне сигналов, не несущих информации о присутствии в пробе атомов искомого элемента. Эти «холостые» сигналы могут иметь различную природу: электрическую, тепловую, квантовую и т. д. Частично «холостые» сигналы могут быть отделены от аналитических путем амплитудной дифференциальной дискриминации, эффективность которой определяется в первую очередь разрешающей способностью детектора. При низком соотношении уровней аналитического и холостого сигналов обнаружение присутствия элемента сопряжено с возможностью ошибок первого и второго рода. Ошибка первого рода приводит к тому, что аналитический сигнал принимается за холостой; ошибка второго рода приводит к тому, что холостой сигнал принимается за аналитический. Вероятность совершения ошибок первого и второго рода падает по мере увеличения концентрации определяемого элемента, а следовательно, и частоты появления аналитического сигнала.

Если предположить, что вблизи предела обнаружения аналитический и холостой сигналы имеют одинаковое рассеяние, описываемое нормальным распределением [192], то взаимосвязь между величиной аналитического и холостого сигналов, частотой их появления и концентрацией определяемого элемента представим трехмерной графической схемой (рис. 61). Предполагается, что при малых содержаниях элемента среднее значение сигнала от концентрации зависит линейно, т. е.

$$\bar{I} = \bar{I}_\Phi + \bar{m}C, \quad (6.27)$$

где \bar{I}_Φ — среднее значение холостого сигнала.

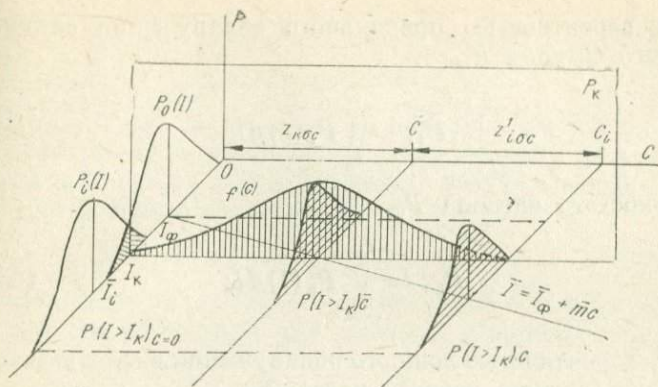


Рис. 61. Взаимосвязь между холостым сигналом, аналитическим сигналом, частотой их появления и концентрацией определяемого элемента.

Плотности вероятностей распределения для холостого $P_0(I)$ при $C = 0$ и аналитического $P_i(I)$ при $C > 0$ сигналов перекрываются меньше с увеличением концентрации определяемого элемента (см. рис. 61).

Процесс обнаружения элемента по результатам измерения сигнала и фона состоит в выборе некоторого критерия, с помощью которого можно решить, относится ли измеренный сигнал к плотности вероятности $P_0(I)$ или к $P_i(I)$ (рис. 62) и характеризуется следующими вероятностями:

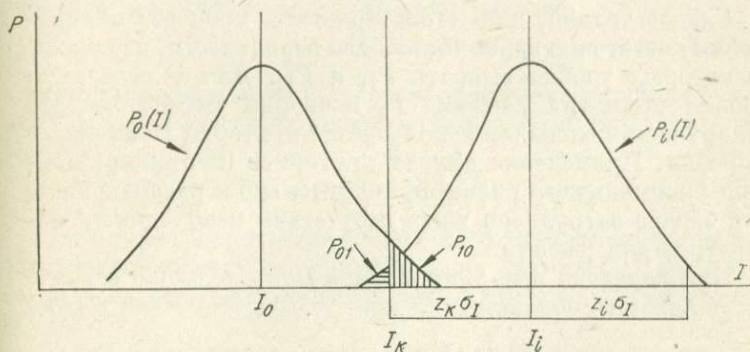


Рис. 62. Связь между вероятностью появления холостого сигнала, аналитического сигнала и пределом обнаружения элемента.

1) вероятностью правильного обнаружения аналитического сигнала P_{11}

$$P_{11} = \int_{I_k}^{\infty} P_i(I) dI \quad (6.28)$$

и холостого сигнала P_{00}

$$P_{00} = \int_{-\infty}^{I_k} P_0(I) dI; \quad (6.29)$$

2) вероятностью ложного обнаружения аналитического сигнала (ошибка первого рода) P_{10}

$$P_{10} = \int_{I_k}^{\infty} P_0(I) dI \quad (6.30)$$

и холостого сигнала (ошибка второго рода) P_{01}

$$P_{01} = \int_{-\infty}^{I_k} P_i(I) dI. \quad (6.31)$$

Очевидно, что справедливы соотношения:

$$P_{00} + P_{10} = 1, \quad (6.32)$$

$$P_{11} + P_{01} = 1. \quad (6.33)$$

Следовательно, для характеристики процесса обнаружения достаточно знать только две вероятности, в качестве которых удобно выбрать P_{11} и P_{10} . Для определения уровня принятия решения I_k в теории статистического обнаружения сигналов используется критерий Неймана — Пирсона. Применение других критериев (например, критерия наименьшего риска) применительно к рассматриваемой задаче затруднено из-за отсутствия необходимых параметров для расчета.

При переходе к нормированному определению вероятность ложного обнаружения может быть выражена в виде

$$P_{10} = \frac{1}{2\pi} \int_{z_k}^{\infty} \exp(-z^2/2) dz, \quad (6.34)$$

где

$$z_k = (I_k - \bar{I}_\Phi) / \sigma_I. \quad (6.35)$$

Полагая, что вблизи предела обнаружения дисперсии холостого и аналитического сигналов значимо не различаются (т. е. $\sigma_I \approx \sigma_\Phi$), из (6.35) можно получить выражение для уровня принятия решения:

$$I_k = \bar{I}_\Phi + z_k \sigma_\Phi. \quad (6.36)$$

Выражение для вероятности правильного обнаружения аналитического сигнала при переходе к нормированному распределению имеет вид

$$P_{11} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{z_i}^{\infty} \exp(-z^2/2) dz, \quad (6.37)$$

где

$$z_i = (I_k - \bar{I}_i) / \sigma_I. \quad (6.38)$$

Из выражений (6.35) и (6.37) можно получить соотношение

$$z_k - z_i = (\bar{I}_i - \bar{I}_\Phi) / \sigma_\Phi, \quad (6.39)$$

откуда общее выражение для предела обнаружения аналитического сигнала

$$\bar{I}_i = \bar{I}_\Phi + \kappa \sigma_\Phi, \quad (6.40)$$

где κ — коэффициент надежности, равный

$$\kappa = z_k + z_i. \quad (6.41)$$

Вероятности P_{10} и P_{11} , соответствующие величинам z_k и z_i , берутся из таблиц интегральных функций Лапласа для

$$\Phi(z_k) = 0,5 - P_{10} \text{ и } \Phi(z_i) = P_{11} - 0,5. \quad (6.42)$$

Затем по соотношению (6.41) рассчитывается соответствующее значение κ . Например, для $P_{10} = 0,001$ и $P_{11} = 0,998$ получим $\Phi(z_k) = 0,499$; $z_k = 3,4$; $\Phi(z_i) = 0,498$; $z_i = 2,9$.

Тогда по формуле (6.41) значение κ будет равно 6.

Таким образом, для определения предела обнаружения необходимо задать вероятности ложного и правильного обнаружения аналитического сигнала и затем найти зна-

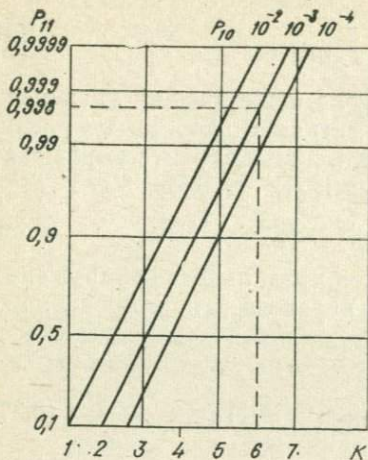


Рис. 63. Номограмма для расчета коэффициента надежности.

ности обнаружения и величину коэффициента надежности следует выбирать в диапазоне значений $\kappa = 4 \div 6$.

Выразим величину предела обнаружения через концентрацию. Предположим, что вблизи предела обнаружения зависимость $I = f(C)$ можно приближенно рассматривать как линейную. Тогда из соотношений (6.27) и (6.40) следует

$$C_{\Pi} = \kappa \sigma_{\Phi} / m \quad (6.43)$$

или

$$C_{\Pi} = \kappa C_{\Phi} / v_{\Phi}, \quad (6.44)$$

где

$$C_{\Phi} = C / (I_{\Pi} / I_{\Phi}). \quad (6.45)$$

Фоновая концентрация C_{Φ} численно равна концентрации, при которой интенсивности линии и фона равны. Следует отметить, что относительная квадратичная ошибка v_{Φ} является суммой статистической, инструментальной и методической ошибок, т. е.

$$V_{\Phi} = (V_{\Phi c}^2 + V_{\Phi и}^2 + V_{\Phi м}^2)^{1/2}. \quad (6.46)$$

Анализ формул (6.44) и (6.45) показывает, что для улучшения предела обнаружения необходимо снижать погрешности измерения фона и повышать контраст аналитических линий. Поскольку v_{Φ} может меняться с изменением контраста, то увеличение контраста не всегда приводит к про-

чение коэффициента надежности κ . Предлагаемая номограмма (рис. 63) позволяет облегчить расчеты величины κ по заданным P_{10} и P_{11} . При статистической уверенности правильного обнаружения 99,8% и ложного 0,1% коэффициент надежности $\kappa = 6$, при $P_{11} = 97,7\%$ и $P_{10} = 10\%$ $\kappa = 4$ и, наконец, при $P_{11} = 50\%$ и $P_{10} = 0,14\%$ $\kappa = 3$. Из приведенных примеров видно, что предложенное в ранних работах Кайзера значение $\kappa = 3$ не обеспечивает достаточной надеж-

порциональному улучшению предела обнаружения. Контраст зависит от условий возбуждения и регистрации линий характеристического рентгеновского спектра. Рассмотрим влияние некоторых из этих условий на контраст и предел обнаружения элементов.

Влияние волнового и энергетического разрешения спектрометра на предел обнаружения элементов

С увеличением разрешающей способности спектрометра контраст аналитических линий возрастает, стремясь к некоторому предельному значению. Соответственно, предел обнаружения стремится к некоторой минимальной для заданных условий возбуждения величине C_∞ :

$$C_\infty = \kappa C_{\phi\infty} v_{\phi\text{и}}. \quad (6.47)$$

Величина C_∞ не зависит от параметров аппаратуры и определяется атомным номером анализируемого элемента; типом аналитической линии; условиями возбуждения и составом матрицы. Поэтому предел обнаружения удобно выражать в единицах C_∞ [183]:

$$C_n = C_\infty (C_\infty / C_{\phi\infty}) (v_{\phi} / v_{\phi\text{и}}), \quad (6.48)$$

где

$$C_{\phi\infty} = C / (I_{l_m} / I_{\phi_m});$$

I_{l_m} — число квантов линии с энергией $h\nu$ на единицу телесного угла, излучаемых в диапазоне частот $\delta_{l\nu}$; I_{ϕ_m} — число квантов фона в том же диапазоне частот; $\delta_{l\nu}$ — естественная ширина линии характеристического спектра.

Пусть число квантов, излучаемых пробой в единицу телесного угла на интервал частот, составляет $I(\nu)$. В качестве интервала частот удобно брать естественную ширину линии $\delta_{l\nu}$. Кристалл-анализатором линия шириной $\delta_{l\nu}$ разлагается в спектр в интервале углов

$$(\text{tg } \nu_0 / \nu_0) \delta_{l\nu}. \quad (6.49)$$

Выражение (6.49) получается дифференцированием уравнения Вульфа — Бреггов. Согласно динамической теории интерференции даже кристалл с идеальной решеткой отражает падающее на него монохроматическое излучение в диапазоне углов, ширина которого зависит от

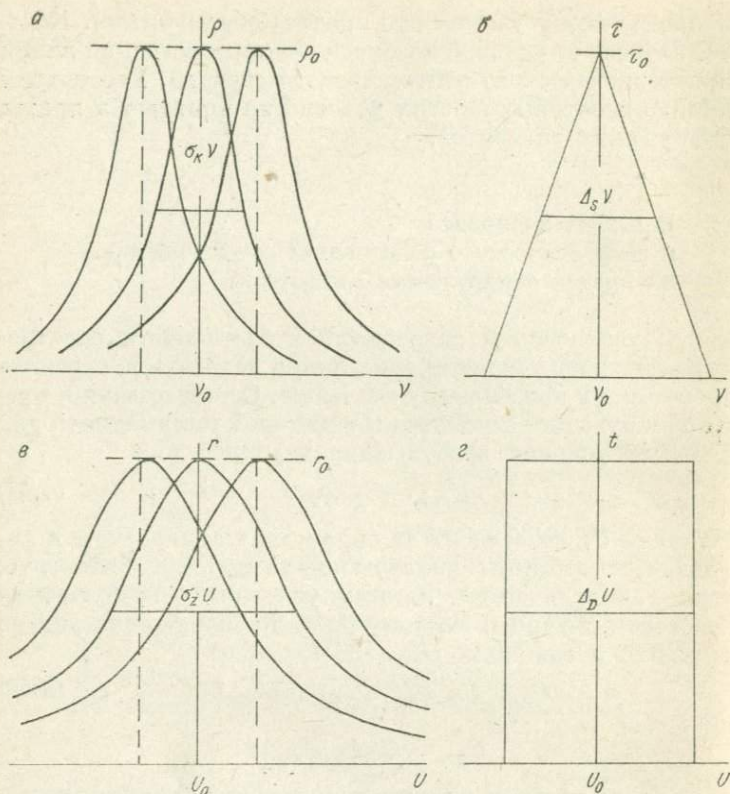


Рис. 64. Характеристики волновой и энергетической дисперсий. а) кривые отражения кристалла — монохроматора; б) прозрачность диафрагмы Соллера; в) амплитудное распределение импульсов детектора; г) фильтрация импульсов дифференциальным дискриминантом.

расположения электронов в атомах решетки. Кроме того, реальные кристаллы состоят из мозаичных блоков величиной до 0,1 мкм, что вызывает дополнительное уширение линии при повороте кристалл-анализатора.

Введем функцию $\rho(\theta, \nu_0)$, которая описывает функцию отражения излучения от кристалла с максимумом ρ_0 вместо θ_0 (рис. 64, а). Для излучения с частотой $\nu \neq \nu_0$ функция $\rho(\theta, \nu)$ выражает степень отражения. Если отклонение частоты излучения от ν_0 невелико, то функция $\rho(\theta, \nu)$ получается из функции $\rho(\theta, \nu_0)$ путем преобразования координат по оси абсцисс.

При регистрации излучения в спектрометрах с рентгенооптической схемой по Соллеру для лучей, отклоняющихся на угол более $\pm \Delta_s \vartheta$, составляющий половину угла открытия диафрагмы Соллера, наступает полное поглощение. Следовательно, параметры диафрагмы Соллера влияют на угловое распределение монохроматического излучения (см. рис. 64, б). Число квантов, отраженных под углом ϑ и достигших детектора, будет равно $I_v \rho(\vartheta, \nu) \tau(\vartheta)$. Тогда общее число достигших окна детектора квантов, составит

$$I_S(\nu) = I(\nu)S(\vartheta), \quad (6.50)$$

где

$$S(\nu) = \int_{-\Delta_s}^{\Delta_s} \rho(\vartheta, \nu) \tau(\vartheta) d\vartheta. \quad (6.51)$$

Интеграл (6.51) показывает, какая доля упавших на кристалл-анализатор квантов отражается и достигает детектора, пройдя через диафрагму Соллера.

Величина электрических импульсов на выходе современных детекторов пропорциональна энергии квантов рентгеновского излучения

$$U = \text{const } \nu. \quad (6.52)$$

Естественной ширине линии $\delta_l \nu$ соответствует разность потенциалов

$$\delta_l U = \text{const } \delta_l \nu. \quad (6.53)$$

Вследствие законов электрического разряда в счетчике амплитуда импульсов колеблется около средней величины U . Пусть $r(U, \nu_0)$ — кривая амплитудного распределения для монохроматического излучения с частотой ν_0 (см. рис. 64, в). Максимум функции лежит на U_0 , а полуширина распределения равна $\delta_z U$. Функция $r(U, \nu)$ представляет собой семейство кривых для излучения с частотой ν . Число квантов, зарегистрированных с величиной импульса U , равно $I_s(\nu)r(U, \nu)t(U)$, где $t(U)$ — коэффициент пропускания амплитудного дискриминатора (см. рис. 64, г). Следовательно, общее число зарегистрированных детектором квантов:

$$I_z(\nu) = I(\nu)S(\nu)Z(\nu), \quad (6.54)$$

$$Z(\nu) = \int r(U, \nu)t(U)dU. \quad (6.55)$$

Величина $Z(\nu)$ показывает долю квантов, пропущенных дискриминатором. Интегрируя по частотам, получим

полное число зарегистрированных квантов:

$$I = I(\nu)S(\nu)Z(\nu)d\nu. \quad (6.56)$$

Для расчета общего числа зарегистрированных квантов по формуле (6.56) необходимо знать функции $I(\nu)$, $\rho(\vartheta, \nu_0)$, $\tau(\vartheta)$, $r(U, \nu_0)$ и $t(U)$. Для описания $I(\nu)$ удобно брать дисперсионный профиль с максимумом I_{lm} и полушириной $\delta_l \nu$. Интенсивность фона $I_{\Phi m}$ в пределах интегрирования можно считать не зависящей от частоты.

Введем следующие параметры:

$$T_s = 1/R_h + 2/(\pi R_s), \quad (6.57)$$

$$T_z = 1/R_z + 1/R_D, \quad (6.58)$$

$$T_m = (\pi/2)t_h t_s t_c [(2/\pi)/R_s] 1/R_D, \quad (6.59)$$

где R_h , R_s , R_z , R_D — относительное разрешение соответственно для кристалл-анализатора, диафрагмы Соллера, детектора и дискриминатора

$$(R_h = \delta_l \nu / \delta_h \nu; \quad R_s = \delta_l \nu / \Delta_s \nu; \quad R_z = \delta_l U / \delta_z U; \quad R_D = \delta_l U / \Delta_D U); \quad (6.60)$$

t_h — интегральный коэффициент отражения кристалл-анализатора:

$$t_h = (\pi/2)\rho_0 \delta_h \nu; \quad (6.61)$$

t_c — эффективность счетчика. Если принять профиль кривой амплитудного распределения импульсов за дисперсионный, то

$$t_c = (\pi/2)r_0 \delta_z U. \quad (6.62)$$

Коэффициент прозрачности диафрагмы Соллера

$$t_s = b/(a + b), \quad (6.63)$$

где a — толщина пластин; b — расстояние между пластинами.

Параметры T_s и T_z характеризуют уширение линии соответственно спектрометром и детектором; T_m — общую эффективность спектрометрического канала. Используя обозначения (6.57) — (6.59) и известное выражение интеграла функции дисперсии, число зарегистрированных квантов линии и фона можно записать в виде

$$I_l = (I_{lm} / T_m) / (T_s + T_s T_z + T_z), \quad (6.64)$$

$$I_{\Phi} = I_{\Phi m} T_m / (T_s + T_z), \quad (6.65)$$

где I_{lm} и $I_{\phi m}$ — число квантов линии и фона в области $\delta_l \nu$ около ν_0 , которые испускаются пробой в расчете на единицу телесного угла.

Учитывая (6.64) и (6.65), получим

$$C_{\phi}/C_{\phi\infty} = [1 + T_s T_z / (T_s + T_z)], \quad (6.66)$$

$$\sigma_{\phi}/\sigma_{\phi i} = [1 + \kappa(T_s + T_z)/T_m]^{1/2}, \quad (6.67)$$

где $k = 1 / (I_{\phi m} \sigma_{\phi i}^2)$. Член $\kappa = (T_s + T_z)/T_m$ в (6.67) представляет собой квадрат отношения погрешности $\sigma_{\phi c}$, зависящей от скорости счета, к инструментальной погрешности $\sigma_{\phi i}$. Подставляя (6.66) и (6.67) в (6.48), получим выражение для предела обнаружения

$$C_{\Pi} = C_{\infty} [1 + T_s T_z / (T_s + T_z)] [1 + \kappa(T_s + T_z)/T_m]^{1/2}. \quad (6.68)$$

В том случае, если инструментальная погрешность измерения превышает погрешность статистики счета, выражение (6.68) примет вид

$$C_{\Pi} = C_{\infty} [1 + T_s T_z / (T_s + T_z)]. \quad (6.69)$$

Для приборов с преимущественно волновой дисперсией, т. е. при $R_h \gg R_z$ и $R_s \gg R_D$

$$C_{\Pi} = C_{\infty} [1 + 2/(\pi R_h R_s)]. \quad (6.70)$$

Для приборов с чисто энергетической дисперсией

$$C_{\Pi} = C (1 + 1/R_z + 1/R_D). \quad (6.71)$$

Выражение (6.71) справедливо, например, для современных спектрометров на полупроводниковых детекторах.

Таким образом, измерив I_l и I_{ϕ} на одном из спектрометров и вычислив C_{∞} , можно рассчитать по формулам (6.68), (6.69), (6.70) и (6.71) предел обнаружения для любого типа приборов при условии сохранения тех же условий возбуждения и состава матрицы.

Для улучшения предела обнаружения, как это видно из выражений (6.68) — (6.71), следует использовать светосильную аппаратуру с высоким разрешением. В частности, хорошее разрешение можно получить при использовании двухкристалльных спектрометров. Однако сила тока рентгеновской трубки в таких спектрометрах должна быть увеличена более чем на порядок [169], что представляет существенные технические трудности.

Зависимость предела обнаружения от атомного номера возбуждаемого элемента и условий возбуждения

На предел обнаружения элементов влияют несколько факторов. Среди них особый интерес представляет исследование зависимости предела обнаружения от атомного номера. Однако установление однозначной зависимости $C_n(Z)$ затруднено тем, что на нее накладываются зависимости от условий возбуждения и регистрации.

На рис. 65 приведена зависимость $C_n(Z)$ при возбуждении излучением трубок с вольфрамовым и хромовым анодами [213]. Спектральный состав первичного излучения сильно влияет на значение предела обнаружения, который зависит также от поглощающих характеристик образца. Возрастание коэффициента поглощения аналитической линии может привести к увеличению C_n более чем на порядок.

Общая тенденция заключается в наличии минимума, лежащего в диапазоне атомных номеров $Z \approx 20 \div 35$. С уменьшением и с увеличением атомных номеров вне этого диапазона значения предела обнаружения ухудшаются. Увеличение C_n с уменьшением Z объясняется падением выхода флуоресценции и увеличением поглощения

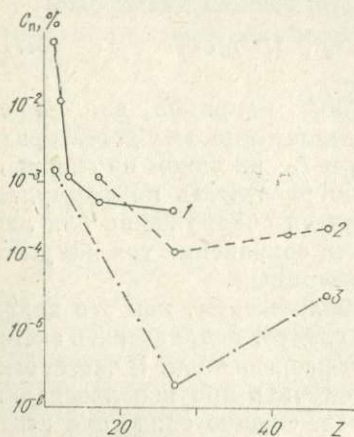


Рис. 65. Предел обнаружения элементов при рентгеновском флуоресцентном анализе.

излучения в образце и в окне детектора. Попытки [213] объяснить увеличение C_n с ростом Z недостаточными ускоряющим напряжением на трубке и разрешением кристалл-анализаторов недостаточно убедительны. Действительно, влияние условий возбуждения и регистрации не может в полной мере объяснить положение минимума зависимости $C_n(Z)$ в диапазоне $Z \approx 20 \div 35$, кроме того, тенденция к увеличению C_n с ростом Z для элементов с атомными номерами $Z > 40$ сохраняется

при разнообразных условиях возбуждения и регистрации вторичных рентгеновских спектров.

Вполне естественна попытка установить связь между пределом обнаружения и эффективным поперечным сечением возбуждения рентгеновского излучения путем K -захвата налетающего фотона. Сечение возбуждения определяет долю энергии налетающей частицы, которая расходуется на генерирование аналитического сигнала.

Расчеты абсолютных сечений возбуждения рентгеновских вторичных K -спектров (66) выполнены по формуле

$$Q_{\max} = \omega_k [(S_k - 1)/S_k] (A/N) \tau_{\max}, \quad (6.72)$$

где τ_{\max} — массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения; N — число Авогадро. Величина τ_{\max} рассчитывалась для длин волн, непосредственно примыкающих с коротковолновой стороны к K -краям поглощения возбуждаемых элементов. Таким образом, были рассчитаны максимально возможные для каждого элемента сечения ионизации путем K -захвата фотонов. Величина ω_k в формуле (6.72) с увеличением атомного номера возрастает, величина τ_{\max} , напротив, убывает. Этим и объясняется наличие экстремума функции Q_{\max} . Отметим, что положения экстремумов функций $Q_{\max}(Z)$ и $C_n(Z)$ практически совпадают (см. рис. 66), т. е. физические закономерности взаимодействия налетающего фотона с орбитальными электронами внутренней оболочки атомов во многом определяют величину предела обнаружения. Поэтому использование для анализа K -серии тяжелых элементов не приводит к существенному улучшению предела обнаружения по сравнению с определением тех же элементов по L -серии.

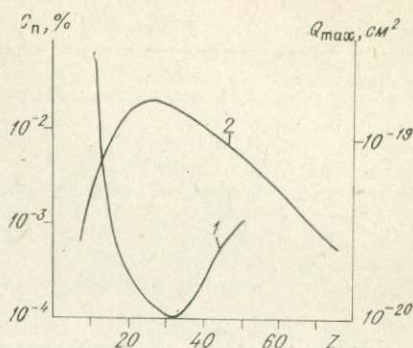


Рис. 66. Зависимость максимального сечения возбуждения и предела обнаружения от атомного номера элемента.

1 — C_n ; 2 — Q_{\max} .

1. Абэ А., Комяк Н. И., Хуцишвили Л. А. Портативные рентгеновские трубки для рентгеноспектрального анализа.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 8. Л., СКБ РА, 1971, с. 169—174.
2. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972. 72 с.
3. Афонин В. П., Павлинский Г. В. О способе определения флуоресцентной доли характеристического рентгеновского излучения в чистом элементе.— «Зав. лаб.», 1966, т. 32, № 11, с. 1343—1347.
4. Афонин В. П. К оценке интенсивности L- и M-первичных спектров тяжелых элементов.— «Изв. АН СССР, сер. физ.», 1967, т. 31, № 6, с. 1006—1008.
5. Афонин В. П., Егоров А. И., Лебедь В. И., Парадина Л. Ф., Ложкин В. И. Разработка некоторых вопросов расчета интенсивности рентгеновских спектров, возбужденных пучком электронов.— В кн.: Тезисы Седьмой Международной конференции по оптике рентгеновских лучей и микроанализу. М., «Наука», 1974, с. 13—14.
6. Афонин В. П., Лосев Н. Ф., Павлинский Г. В., Гуничева Т. Н., Ревенко А. Г. Расчет интенсивности тормозного излучения рентгеновских трубок.— «Зав. лаб.», 1970, т. 36, № 4, с. 431—434.
7. Афонин В. П., Ревенко А. Г., Харченко А. М. и др. Влияние фильтрации первичного излучения окном трубки на эффективность возбуждения рентгеновской флуоресценции элементов с малыми атомными номерами.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 6. Л., СКБ РА, 1970, с. 99—106.
8. Афонин В. П., Ревенко А. Г., Лосев Н. Ф. и др. К выбору первичного излучения при рентгеноспектральном флуоресцентном определении элементов с малыми атомными номерами.— «Зав. лаб.», 1969, № 8 с. 929—933.
9. Афонин В. П., Лосев Н. Ф., Шалагинов А. И., Байда Г. С. Соотношение интенсивностей тормозного и характеристического спектров для L- и M-серий излучения рентгеновских трубок с анодами из тяжелых металлов.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 6. Л., СКБ РА, 1970, с. 106—110.

10. Афонин В. П., Лосев Н. Ф., Шалагинов А. И. Об оптимальном варианте заземления электродов рентгеновской трубки при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе элементов с малыми атомными номерами.—«Зав. лаб.», 1968, т. 34, № 2, с. 169—172.
11. Афонин В. П., Гуничева Т. Н., Харченко А. М., Пискунова Л. Ф. Расчет поправок на поглощение и возбуждение при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе горных пород.— «Зав. лаб.», 1974, т. 40, № 6, с. 655—659.
12. Афонин В. П., Пискунова Л. Ф., Гуничева Т. Н., Ложкин В. И. Теоретические поправки на матричные эффекты при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе.— «Зав. лаб.», 1976, т. 42, № 6, с. 670—674.
13. Афонин В. П., Пискунова Л. Ф., Гуничева Т. Н. Методика количественного рентгеноспектрального флуоресцентного анализа многокомпонентных образцов.— В кн.: Ежегодник — 1974 Института геохимии СО АН СССР. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 322—325.
14. Афонин В. П., Ложкин В. И., Гуничева Т. Н., Пискунова Л. Ф. Автоматизация расчета концентраций при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе.— В кн.: Ежегодник — 1973 Института геохимии СО АН СССР. Новосибирск, «Наука», 1974, с. 443—445.
15. Бахтиаров А. В. Исследование и развитие методики рентгеноспектрального флуоресцентного анализа по способу стандарта — фона. Автореф. канд. дис. Ростов-на-Дону, РГУ, 1975. 23 с.
16. Бахтиаров А. В., Чернобережская С. А. Коэффициенты рассеяния рентгеновских лучей.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 11. Л., «Машиностроение», 1972, с. 200—218.
17. Бахтиаров А. В., Пшеничный Г. А. Формулы приближенного вычисления дифференциальных сечений рассеяния рентгеновского излучения малой энергии.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 12. Л., «Машиностроение», 1973, с. 68—94.
18. Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. М., Физматгиз, 1959. 366 с.
19. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., ГИТТЛ, 1957. 518 с.
20. Блохин М. А., Бикс В. А. Рентгеноспектральный анализ многокомпонентных смесей.— «Зав. лаб.», 1961, 27, № 1, с. 31—34.
21. Блохин М. А., Друзь В. В. Рентгеноспектральный анализ многокомпонентных смесей.— «Зав. лаб.», 1963, т. 29, № 9, с. 1070—1074.
22. Блохин М. А., Дуймакаев Ш. И. Рентгеноспектральный анализ многокомпонентных смесей.— «Зав. лаб.», 1964, т. 30, № 4, с. 425—426.
23. Блохин М. А., Белов В. Т., Думакаев Ш. И., Цопова-Гречихина А. Н. Феноменологические уравнения связи в рентгеноспектральном анализе.— «Зав. лаб.», 1973, т. 39, № 9.
24. Богданова И. В., Егоров Г. Б., Кобрин Е. П. Внедрение рентгеноспектрального анализа в цементную промышленность.— «Цемент», 1970, № 6, с. 17—19.

25. Боровский И. Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. М., Изд. Моск. ун-та, 1956. 463 с.
26. Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А., Черепин В. Т. Локальные методы анализа материалов. М., «Металлургия», 1973. 296 с.
27. Боровский И. Б., Рыдник В. И. О распределении интенсивности характеристического рентгеновского излучения, возбужденного электронным ударом в массивном аноде.— «Изв. АН СССР, сер. физ.», 1967, 31, № 6, с. 1009—1015.
28. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектральный анализ.— «Зав. лаб.», 1969, № 11, с. 1329—1336.
29. Войтнева Т. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. М., «Недра», 1970. 278 с.
30. Вяткин А. Я., Пилянкевич А. М., Трунев В. В. К вопросу о прохождении электронов через твердое тело.— ФТТ, 1964, т. 6, № 5, с. 1563—1565.
31. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М., ИЛ, 1956. 220 с.
32. Глотова А. Н., Лосев Н. Ф., Гуничева Т. Н. Об источниках погрешностей при рентгеноспектральном анализе с разбавлением проб.— «Зав. лаб.», 1964, т. 30, № 6, с. 685—689.
33. Гуничева Т. Н., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф., Межевич А. Н. О погрешностях приготовления излучателей при рентгеноспектральном флуоресцентном силикатном анализе.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 4. Л., «Машиностроение», 1969, с. 191—196.
34. Гуничева Т. Н., Афонин В. П., Пискунова Л. Ф., Изотова Е. М. Влияние неопределенности массовых коэффициентов ослабления рентгеновских лучей в поправке на поглощение на правильность результатов анализа.— «Зав. лаб.», 1975, т. 41, № 11, с. 1325—1330.
35. Гуничева Т. Н. Получение и исследование уравнений связи при рентгеноспектральном определении высоких концентраций элементов с малыми атомными номерами. Автореф. канд. Иркутск, ИГУ, 1970. 17 с.
36. Гуничева Т. Н., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф., Пискунова Л. Ф. Опыт рентгеноспектрального определения основных породообразующих элементов в различных горных породах.— «Зав. лаб.», 1972, № 8, с. 932—936.
37. Гуничева Т. Н., Пискунова Л. Ф., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф. Результат опробования методики рентгеноспектрального анализа главных породообразующих элементов на десятиканальном рентгеновском квантометре.— В кн.: Ежегодник — 1970 Института геохимии СО АН СССР. Иркутск, СибГЕОХИ, 1971, с. 409—411.
38. Данкамб П., Рид С. Прогресс в вычислении тормозной способности и фактора обратного рассеяния.— В кн.: Физические основы рентгеноспектрального локального анализа. М., «Наука», 1973, с. 117—138.
39. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969. 247 с.
40. Егоров А. И., Афонин В. П. Спектральная интенсивность непрерывного рентгеновского излучения от массивной мишени — «Опт. и спектр.», 1974, т. 37, № 1, с. 200—202.

41. Егоров А. И., Афонин В. П., Лосев П. Ф. Исследование отражающей способности кристаллов-анализаторов в спектрометрах с фокусировкой по Соллеру.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. II. «Машиностроение», 1972, с. 99—106.
42. Егоров А. И., Афонин В. П. Приближенное аналитическое выражение для пробега электронов с энергиями $15 \div 40$ кэВ в твердом теле.— В кн.: Ежегодник — 1972 Института геохимии СО АН СССР. Иркутск, «Наука», 1973, с. 438—441.
43. Егоров А. И., Афонин В. П. Распределение спектральной интенсивности тормозного рентгеновского излучения в массивном аноде.— В кн.: Ежегодник — 1973 Института геохимии СО АН СССР. Новосибирск, «Наука», 1974, с. 342—346.
44. Егоров А. И., Афонин В. П. Исследование спектральной интенсивности непрерывного излучения рентгеновских трубок БХВ-7 и БХВ-9.— В кн.: Тезисы докладов XI Всесоюз. совещ. по рентгеновской спектроскопии. Л., НПО «Буревестник», 1975. 64 с.
45. Загускин В. Л. Справочник по численным методам решения алгебраических и трансцендентных уравнений. Л., «Наука», 1974. 108 с.
46. Зоммерфельд А. Волновая механика, М., ГТТИ, 1933. 479 с.
47. Иоффе Ю. К., Николаенко Г. М., Соболевская Г. Д. Рентгеновская трубка для спектрального анализа легких элементов.— «Электронная промышленность», 1971, № 4, с. 37—38.
48. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. М., «Наука», 1970. 104 с.
49. Карманов В. И., Походня И. К., Марченко А. Е., Демченко В. Ф. Рентгеноспектральный анализ рудо-минерало-металлических композиций.— «Зав. лаб.», 1970, т. 36, № 6, с. 680—682.
50. Карманов В. И., Походня И. К., Марченко А. Е. Рентгеноспектральный анализ с одним эталоном и корректировкой интенсивности на ЭВМ.— «Зав. лаб.», 1972, № 2, с. 167—169.
51. Кастен Р., Энок Ж. Распределение по глубине характеристического излучения.— В кн.: Физические основы рентгеноспектрального локального анализа. М., «Наука», 1973, с. 85—91.
52. Китайгородский И. И. (ред.). Технология стекла. М., Изд. литературы по строительству, 1967. 564 с.
53. Кори Г., Кори Т. Справочник по математике. М., Наука, 1968. 720 с.
54. Кравченко-Бережной Р. А., Полежаева Л. И. Способ изготовления излучателей для рентгеноспектрального анализа порошковых материалов.— «Зав. лаб.», 1968, т. 34, № 11, с. 1396—1397.
55. Лаврентьев Ю. Г. Выбор условий разбавления проб при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе.— «Зав. лаб.», 1969, т. 35, № 12, с. 1452—1454.
56. Лебедь В. И., Афонин В. П. Расчет пространственного распределения первичного характеристического рентгеновского спектра в пробе методом Монте-Карло.— В кн.: Ежегодник — 1971 Института геохимии СО АН СССР. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 392—396.

57. Ленин С. С., Сериков И. В. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ геологических порошковых проб методом стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 4. Л., 1969, с. 161—167.
58. Липкин М. И., Цвиллова Г. С., Остренко И. А., Погребной Ю. Н. Разработка и применение универсальной программы множественного регрессионного анализа.— «Зав. лаб.», 1968, т. 34, № 10, с. 1233—1235.
59. Лодочников В. И. Главнейшие породообразующие минералы. М., Госгеолтехиздат, 1955. 248 с.
60. Ложкин В. И., Афонин В. П., Перепелица В. В. Экспериментальное изучение рентгеновского фона, обусловленного флуоресценцией кристалл-анализатора АДР.— В кн.: Ежегодник — 1974 Института геохимии СО АН СССР. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 330—332.
61. Ложкин В. И., Афонин В. П., Перепелица В. В. Исследование флуоресценции кристаллов-анализаторов.— В кн.: Тезисы Всесоюз. XI совещ. по рентгеновской спектроскопии. Л., ЛНПО «Буревестник», 1975, с. 22—23.
62. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., «Наука», 1969. 336 с.
63. Лосев Н. Ф., Афонин В. П., Ревенко А. Г. О возбуждении рентгеновской флуоресценции в длинноволновой области.— «Зав. лаб.», 1966, т. 32, № 4, с. 418—422.
64. Лосев Н. Ф., Глотова А. Н., Афонин В. П. О влиянии крупности частиц порошковой пробы на интенсивность аналитических линий при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе.— «Зав. лаб.», 1963, т. 29, № 4, с. 421—426.
65. Лосев Н. Ф. Исследование способа внешнего стандарта при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе минерального сырья. Автореф. канд., дис. Иркутск, ИГУ, 1960.
66. Лосев Н. Ф., Павлинский Г. В., Смагунова А. Н., Цыценков Ю. А. О погрешностях способа внутреннего стандарта в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе.— «Зав. лаб.», 1968, т. 34, № 12, с. 1454—1458.
67. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960. 430 с.
68. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов., М., «Наука», 1965. 340 с.
69. Неможкаленко В. В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Киев, «Наукова думка», 1972. 314 с.
70. Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф. К вопросу возбуждения вторичного рентгеновского спектра смешанным первичным излучением.— «Зав. лаб.», 1963, т. 29, № 9, с. 1067—1070.
71. Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф., Гуничева Т. Н., Ревенко А. Г. О методике рентгеноспектрального флуоресцентного анализа способом последовательных поправок с помощью стандартов-бинаров.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 4. Л., СКБ РА, 1969, с. 184—190.
72. Павлинский Г. В., Афонин В. П., Ревенко А. Г., Гуничева Т. Н., Лосев Н. Ф., Харченко А. М., Маков В. М. Принципиальная схема и оптимальные условия рентгеноспектрально-

го анализа горных пород и минералов.— В кн.: Ежегодник — 1968 Института геохимии СО АН СССР, Иркутск, СибГЕОХИ, 1969, с. 285—292.

73. Павлинский Г. В., Китов Б. И., Сидоровский А. И., Лосев Н. Ф. Расчетный вариант способа внутреннего стандарта при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе.— В кн.: Тезисы докладов XI Всесоюзн. совещ. по рентгеновской спектроскопии. Л., НПО «Буревестник», 1975, с. 44—45.
74. Парадина Л. Ф., Афонин В. П. Расчет эффективности протонного, электронного и флуоресцентного способов возбуждения рентгеновских К-спектров в тонких пленках.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 16. Л., «Машиностроение», 1975, с. 62—66.
75. Плотников Р. И., Пшеничный Г. А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М., Атомиздат, 1973. 264 с.
76. Рассоха Л. А., Полежаева Л. И. Применение метода Битти и Брисси при анализе пятикомпонентной смеси сложного состава.— В кн.: Методы анализа руд Кольского полуострова. Апатиты, 1970, с. 16—21.
77. Ревенко А. Г., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф. Исследование зависимости интенсивности рентгеновского фона в длинноволновой области от химического состава проб.— «Зав. лаб.», 1974, т. 40, № 11, с. 1334—1338.
78. Ревенко А. Г., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф., Афонин В. П. О рентгеновском фоне в длинноволновой области спектра.— «Зав. лаб.», 1970, т. 36, № 2, с. 166—169.
79. Ревенко А. Г. Исследование и выбор условий рентгеновского флуоресцентного анализа элементов с малыми атомными номерами. Автореф. канд. дис. Иркутск, ИГУ, 1970. 26 с.
80. Ревенко А. Г., Храмченко З. А., Величко Ю. И., Лосев Н. Ф., Татаринов А. Я. Исследование возможностей некоторых способов учета взаимных влияний элементов при рентгеноспектральном анализе многокомпонентных проб.— В кн.: Исследования в области физики твердого тела. Вып. 1. Иркутск, ИГУ, 1974, с. 212—217.
81. Ревенко А. Г., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф. Новый вариант способа калибровки в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе.— «Зав. лаб.», 1970, т. 36, № 6, с. 675—680.
82. Рыдник В. И. Определение коэффициентов поглощения длинноволнового характеристического излучения на толстых образцах.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 9. Л., СКБ РА, 1971, с. 207—214.
83. Румшинский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. М., «Наука», 1971. 192 с.
84. Савченко О. М., Обольянинова В. Г., Смагунова А. М., Лосев Н. Ф. Исследование влияния спектрального состава первичного рентгеновского излучения на точность способа внутреннего стандарта.— «Зав. лаб.», 1975, т. 41, № 4, с. 412—417.
85. Саксена С. Термодинамика твердых растворов порообразующих минералов. М., «Мир», 1975. 205 с.
86. Свидетельство на стандартный образец (СГД-1А) горной породы габбро-эссекситовое. Институт геохимии СО АН СССР, Сибирский филиал ВНИИФТРИ, Иркутск, 1974.

87. Смагунова А. И., Гуничева Т. Н., Обольянинова В. Г., Ревенко А. Г., Лосев Н. Ф. Препарирование проб в рентгено-спектральном флуоресцентном анализе.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 12. Л., Машиностроение, 1973, с. 243—264.
88. Смирнов Л. А. Разработка некоторых проблем квантометрии легких элементов в вакуумной области рентгеновского спектра. Автореф. канд. дис. Л., ЛГУ, 1969. 12 с.
89. Смольянинов Н. А. Практическое руководство по минералогии. М., Гостеолтехиздат, 1955. 431 с.
90. Соломонова Л. А., Чубаров В. М., Афонин В. П. Упрощенная формула для расчета фактора обратного рассеяния электронов.— В кн.: Ежегодник — 1974 Института геохимии СО АН СССР. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 326—329.
91. Тихонов В. И., Гуничева Т. Н., Павлинский Г. В. Рентгено-спектральное определение основных породообразующих элементов в гранитах с использованием литых дисков.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 13. Л., «Машиностроение», 1974, с. 163—166.
92. Торопов Н. А., Барзаковский А. П., Лепин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Л., «Наука», 1969. 822 с.
93. Харченко А. М., Афонин В. П., Лосев Н. Ф. Выбор первичного излучения при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе по *L*-спектрам.— «Зав. лаб.», 1972, т. 38, № 8.
94. Харченко А. М., Афонин В. П. Анализ многокомпонентных образцов способом внутреннего стандарта, основанного на методе фундаментальных параметров.— В кн.: Тезисы докладов XI Всесоюз. совещ. по рентгеновской спектроскопии. Л., НПО «Буревестник», 1975, с. 24—25.
95. Харченко А. М., Афонин В. П. Программа для расчета результатов рентгеноспектрального анализа многокомпонентных образцов.— В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 15. Л., «Машиностроение», 1974, с. 160—164.
96. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М., «Наука», 1972. 307 с.
97. Хюз Т., Вудхауз Дж. Массовые коэффициенты поглощения рентгеновских лучей.— В кн.: Физические основы рентгеноспектрального локального анализа. М., «Наука», 1973.
98. Шаевич А. Б. Методы оценки точности спектрального анализа. М., Metallurgizdat, 1964. 226 с.
99. Эйгель В. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962. 1055 с.
100. Яковиц Х., Хайрих К. Неопределенность во введении поправки на поглощение.— В кн.: Физические основы рентгеноспектрального локального анализа. М., «Наука», 1973, с. 179—197.
101. Adler J. X-Ray Emission Spectrography in Geology, N. Y., Elsevier Publ. Comp., 1968. 240 p.
102. Alley B., Myers R. Calibration method for the X-ray fluorescence analysis of multicomponent mixtures.— «Norelco Rep.», 1968, vol. 15, N 3, p. 87—92.
103. Alley B., Myers R. Correction for matrix effects in X-ray fluorescence analysis by using multiregression methods.— «Anal. Chem.», 1965, vol. 37, N 13, p. 1685—1690.

104. Ambrose A. X-ray fluorescence analysis of iron ore. Aspects of specimen preparation. U. S., Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., PB Rep., 1970, N 195791. 40 p.
105. Andermann G., Jones J., Davidson E. The evaluation of the PXQ for the analysis of cements and related materials.—«Adv. X-ray Anal.», 1959, vol. 2, p. 215—227.
106. Archard G. Backscattering of electrons.—«J. Appl. Phys.», 1961, vol. 32, p. 1505—1509.
107. Ashley D., Andrews K. Analysis of aluminosilicate materials by X-ray fluorescence spectrometry.—«Analyst», 1972, vol. 97, N 1160, p. 841—847.
108. Azaroff L. (editor). X-ray Spectroscopy. McGraw Hill, Berks. Meidenhead, 1974, 560 p.
109. Baird A., McIntyre D., Welday E. Sodium and magnesium fluorescence analysis.—«Adv. X-ray Anal.», 1963, vol. 6.
110. Ball D. Rapid analysis for some major elements in powdered rock by X-ray fluorescence spectrography.—«Analyst», 1965, vol. 90, N 1070, p. 258—265.
111. Ball D., Perkins D. Plant analysis by X-ray fluorescence spectrography. «Nature», 1962, vol. 194, N 4834, p. 1163—1165.
112. Bambynek W., Crasemann B., Fink R. et al. X-ray fluorescence yields Auger and Coster — Kronig transition probabilities.—«Rev. Mod. Phys.», 1972, vol. 44, N 4, p. 716—814.
113. Bean L. A method of producing specimens of pressed powders for these X-ray spectrochemical analysis.—«Appl. Spectr.», 1966, vol. 20, N 3, p. 191—193.
114. Beatty H., Brisse R. Calibration method for X-ray fluorescence spectrometry.—«Anal. Chem.», 1952, vol. 26, p. 980—989.
115. Bennet H., Oliver P. Loss of cobalt and iron from lithium tetraborate fusions in graphite crucibles.—«Analyst», 1971, vol. 96, N 1143, p. 427—431.
116. Berry P., Furuta T., Rhodes J. Particle size effects in radioisotope X-ray spectrometry.—«Adv. X-Ray Anal.», 1969, vol. 12, p. 612—632.
117. Bertin E. P. Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis. N. Y., Plenum Press, 1970. 679 p.
118. Bethe H. Zur Theorie des Durchgang schneller Korpuskularstrahlen durch Materie.—«Ann. Physik», 1930, Bd 5, N 5.
119. Bishop H. Some electron backscattering measurements for solid targets, Optiques des rayons X-et microanalyse. Paris, Hermann, 1967, p. 153—158.
120. Bishop H. The absorption and atomic number corrections in electron probe X-ray microanalysis.—«Brit. J. Appl. Phys.», 1968, D1, N 6, p. 673—684.
121. Bloch F. Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen.—«Z. Physik», 1933, Bd 81, S. 363—376.
122. Blount C., Morgan W., Leyden D. Preparation of pellets from ion exchange resins for direct analysis for metal ions by X-ray spectroscopy.—«Anal. Chim. Acta», 1971, vol. 53, N 2.
123. Blount C., Channell R., Leyden D. Preparation of pellets for X-ray spectrographic analysis on ion — exchange resins.—«Anal. Chim. Acta», 1971, vol. 56, N 3, p. 456—458.

124. **Boster T.** Source of error in foil thickness calibration by X-ray transmission.—«J. Appl. Phys.», 1973, vol. 44, N 8.
125. **British Patent N 37301/60.**
126. **Brown D., Ogilvie R.** An evaluation of the Archard electron diffusion model.—«J. Appl. Phys.», 1964, vol. 35, N 10.
127. **Brown O.** Use of emission spectroscopy in chemical analysis of cement row materials and row mixtures.—«ASTM Proc.», 1963, vol. 63, p. 904—914.
128. **Brown G., Kanaris — Sotiriou R.** The determination of sulphur in solids by X-ray fluorescence analysis.—«Analyst», 1969, vol. 94, N 1122, p. 782—786.
129. **Burger R., Meizer W., Ebel H.** Berücksichtigung der Sekundär-anregung bei der absoluten Röntgenfluoreszenzanalyse.—«Mikrochim. Acta», 1968, Supplementum III, p. 27—36.
130. **Campos M., Vera R.** Determination of silica in silicate materials by an X-ray fluorescence.—«Analyst», 1972, vol. 97, N 1159.
131. **Castaing R.** Electron probe microanalysis, Advances in Electronics and Electron Physics. Vol. 13. N. Y., Acad. Press.
132. **Clark J.** A measurement of the absolute probability of K — electron ionization of silver by cathode rays.—«Phys. Rev.», 1935, vol. 48, p. 30—41.
133. **Cooke B., Stewardson E.** The absorption of X-rays in the range 7—17 Å by Be, Mg, Al, Cu and Ag.—«Brit. J. Appl. Phys.», 1964, vol. 15, p. 1315—1319.
134. **Cosslett V., Thomas P.** Penetration and energy loss of electrons in solid targets.— In: The Electron Microprobe. N. Y. J. Wiley, 1966, p. 248—268.
135. **Criss J., Birks L.** Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry.—«Anal. Chem.», 1968, vol. 40, N 7.
136. **Criss J., Birks L.** Intensity formulae for computer solution of multicomponent electron probe specimens. In: The Electron Microprobe, N. Y., J. Wiley, 1966, p. 217—236.
137. **Croegaert J. Vantournhout M.** Application of X-ray fluorescence in the flat glass industry.—«Vetro Silicati», 1964, vol. 8, N 46.
138. **Darlington E.** Measurements of backscattered electron energy spectra for primary beam energies of 10 to 30 kev.— In: Vth Int. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis. Berlin, Springer Verlag, 1969, p. 76—80.
139. **Dijksterhuis.** Automatic control in lime, cement and connected industries.—«Philips Bulletin Scientific and Analytical Equipment» Brussels, September, 1968. 2 p.
140. **Drabsch S.** Eine Methode zur eichprobenfreien quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse.—«X-Ray Spectrom.», 1974, vol. 3, N 3, p. 120—124.
141. **Drummond C.** Preparation of glass blanks by fusion with lithium tetraborate for X-ray spectrographic analysis.—«Appl. Spectr.», 1966, vol. 20, N 4, p. 252—255.
142. **Dupouy G., Parrier F., Verdier G., Arnal F.** Transmission d'électrons monocinetiques a travels des fenilles metalliques minees.—«C. r. Acad. sci.», 1964, vol. 258, p. 3655—3660.
143. **Dyson N.** The continuous X-ray spectrum from electronopaque targets.—«Proc. Phys. Soc.», 1959, vol. 73, p. 924—935.
144. **Ebel H., Derdan T., Pollai G.** Die Sekundär-anregung bei der

- quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse mit variablen Beobachtungswinkel.—«Spectrochim. Acta», 1971, vol. 26B, N 4.
145. Ebel H., Mayer M. Praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse mit variabler Strahlengeometrie.—«Spectrochim. Acta», 1971, vol. 26B, N 5, p. 291—299.
 146. Ebel H., Kättinger T., How C., Bugrer K. Die Abhängigkeit der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse mit äusserem Standard von der Spannung an der Spektroskopieröhre.—«Mikrochim. Acta», 1968, Supplementum III, p. 47—54.
 147. Ebel H. Quantitativen X-ray fluorescence analysis with variable take off angle.—«Adv. X-Ray Anal.», 1969, vol. 13.
 148. Everhart T. Simple theory concerning the reflexion of electrons from solids.—«J. Appl. Phys.», 1960, vol. 31, p. 1483—1490.
 149. Fabbi B. A refined fusion X-ray fluorescence technique and determination of major and minor elements in silicate standards.—«Amer. Miner.», 1972, vol. 57, N 4, p. 237—245.
 150. Fink R., Jopson R., Mark H., Swift C. Atomic fluorescence yields.—«Rev. Mod. Phys.», 1966, vol. 38, N 3, p. 513—540.
 151. Garner H. X-ray analysis — some applications to ceramic materials.—«Ceramic Age», 1964, vol. 80, N 5, p. 20—24.
 152. Gilfrich J., Birks L. Spectral distribution of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis.—«Anal. Chem.», 1968, vol. 40, N 7, p. 1077—1080.
 153. Gilfrich J., Burkhalter P., Whitlock R., Warden E., Birks L. Spectral distribution of a thin window rhodium target X-ray spectrographic tube.—«Anal. Chem.», 1971, vol. 43, N 7.
 154. Gould R., Bates S. Some application of a computer program for quantitative spectrochemical analysis.—«X-Ray Spectrom.», 1972, vol. 1, N 1, p. 29—35.
 155. Gray L., Wert C. Mass absorption coefficients and quantitative microanalysis of refractory metal carbides.—«Advanc. X-Ray Anal.», 1969, vol. 12, p. 563—580.
 156. Green M., Cosslett V. The efficiency of production X-radiation in thick targets of a pure element.—«Proc. Phys. Soc.», 1961, vol. 78, p. 1206.
 157. Green M. A Monte Carlo calculation of spatial distribution of characteristic X-ray production in a solid target.—«Proc. Phys. Soc.», 1963, vol. 82, p. 204—215.
 158. Guillemaut A., Mohadier K. Analysis of silicate rocks by X-ray spectrofluorimetry. RappCEA, 1967, R 3286.
 159. Gunn M. The determination of barium in silicate samples by X-ray fluorescence analysis.—«Canad. Spectrosc.», 1969, vol. 14, N 5, p. 164—170.
 160. Harry J., Rose Jr., Adler J., Flanagan F. Use of x-ray fluorescence in determination of selected major constituents in silicates. U. S. Geol. Surv., Prof. Papers, 1965, 525B, p. 155—159.
 161. Harvey P., Taylor D., Hendry R., Baneroff F. An accurate fusion method for the analysis of rocks and chemically related materials by X-ray fluorescence spectrometry.—«X-Ray Spectrom.», 1973, vol. 2, N 1, p. 33—44.
 162. Hein W. Zur Frage der günstigsten Anregungsspannung bei der Elektronenstrahl — Mikroanalyse.—«Mikrochim. Acta», 1974, Supplementum V, p. 1—27.
 163. Heinrich K. X-ray absorption uncertainty.— In: The Electron Microprobe. N. Y., J. Wiley, 1966, p. 296—377.

164. **Heinrich K.** Common sources of error in electron probe microanalysis.— «*Advanc. X-Ray Anal.*», 1968, vol. 11, p. 40—55.
165. **Henke B., Elgin R.** X-ray absorption tables for the 2 — to — 200 Å region.— «*Advanc. X-Ray Anal.*», 1970, vol. 13.
166. **Henke B., Ludberg B.** Semiempirical determination of mass absorption coefficients for the 5 to 50 Å region.— «*J. Appl. Phys.*», 1957, vol. 28, N 1, p. 98—105.
167. **Henke B.** Sodium and magnesium fluorescence analysis.— «*Advanc. X-Ray Anal.*», 1963, vol. 6, p. 361—367.
168. **Henke B.** X-ray fluorescence analysis for sodium fluorine, oxygen, nitrogen, carbon and boron.— «*Advanc. X-Ray Anal.*», 1964, vol. 7, p. 460—467.
169. **Hink W., Paschke H.** Der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung der K — Schale von Kohlenstoff durch Elektronenstoss (2—30 kev).— «*Z. Physik*», 1971, Bd 244, S. 140—148.
170. **Hink W., Ziegler A.** Der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung der K — Schale von Aluminium durch Elektronenstoss (3—30 kev).— «*Z. Physik*», 1969, Bd 226, S. 222—234.
171. **Hink W.** Die absolute Intensität der durch Elektronenstoss in einer dicken Cu — Antikathode erzeugten K — Strahlung.— «*Z. Physik*», 1964, Bd 177, S. 424—440.
172. **Hink W.** Die absolute Intensität der durch Elektronenstoss in einer dicken Wolfram — Antikathode erzeugten L — Strahlung.— «*Z. Physik*», 1965, Bd 182, S. 227—237.
173. **Hoffman W., Pastorius J.** X-ray analysis and control of a cement plant row mix.— «*Pit Quarry*», 1962, vol. 55, N 3, p. 113—114.
174. **Holland J., Brindle D.** A self — consistent mass absorption correction for silicate analysis by X-ray fluorescence.— «*Spectrochim. Acta*», 1966, vol. 22, p. 2083—2093.
175. **Hooper P., Atkins L.** Preparation of fused rock samples for X-ray fluorescence analysis.— «*Miner. Mag.*», 1969, vol. 37.
176. **Hower J., Schmittroth L., Perry E., Monatt T.** X-ray spectrographic major constituent analysis in undiluted silicate rocks and minerals.— «*Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*», 1965, vol. 82.
177. **Huges G. Woodhouse J., Bucklow J.** The determination of some X-ray mass absorption coefficient.— «*Brit. J. Appl. Phys.*», 1968, Ser. 2, vol. 1, N 6, p. 695—706.
178. **Hunt E.** A new approach to X-ray spectrography.— «*Lab. Methods*», 1968, vol. 77, N 461, p. 135—136.
179. **Hunter C., Rhodes J.** Particle size effects in X - ray emission analysis; formulae for continuous size distribution.— «*X-Ray Spectrom.*» 1972, vol. 1, N 3, p. 107—111.
180. **Ingamellis C.** Lithium metaborate flux in silicate analysis.— «*Anal. Chim. Acta*», 1970, vol. 52, N 2, p. 323—334.
181. **Jenkins R., DeVries J.** Practical X-ray Spectrometry. Eindhoven, MacMillan, 1972. 189 p.
182. **Kanaya K., Okayama S.** Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets.— «*J. Phys. D. Appl. Phys.*», 1972, vol. 5, N 1, p. 43—58.
183. **Klockenkämper R.** Über den Einfluss von spektraler und energetischer Auflösung auf des Nachweisvermögen beider Röntgenspektralanalyse.— «*Spectrochim. Acta*», 1971, vol. 26B, N 9, p. 547—577.

184. **Klockenkämper R., Laqua K., Massmann H.** Verbesserung des Nachweisvermögens bei der Röntgenspektroanalyse durch Doppelkristallspektrometer.— «Spectrochim. Acta», 1971, vol. 26B, N 9, p. 577—595.
185. **Kulenkampff H., Spyra W.** Energieverteilung rückdiffundierter Elektronen.— «Z. Physik», 1954, Bd 137, S. 416—425.
186. **Kulenkampff H., Rüttiger K.** Energie — und Winkelverteilung rückdiffundierter Elektronen.— «Z. Physik», 1954, Bd 137, S. 426—434.
187. **Lachance G., Trail R.** Practical solution to the matrix problem in X-ray analysis.— «Can. Spectr.», 1966, vol. 11, N 2.
188. **Laidley R.** X-ray fluorescence of rock samples as applied to geological problem.— «Applied Spectr.», 1968, vol. 22, N 5.
189. **Lantto V.** A study of electron transmission at 10—30 kev.— «J. Phys. D. Appl. Phys.», 1975, vol. 8, N 11, p. 1341—1352.
190. **Larson J., Winkler R., Gatty J.** A glass fusion method for X-ray fluorescence analysis.— «Adv. X-Ray Anal.», 1966, vol. 10.
191. **Leroux J.** Method for finding mass absorption coefficients by empirical equations and graphs.— «Advanc. X-Ray Anal.», 1961, vol. 5, p. 153—160.
192. **Liteanu C., Riea J.** Über die Definition der Nachweisgrenze.— «Microchim. Acta», 1973, N 5, S. 745—757.
193. **Lodding W., Rhett D. W.** Sample preparation for X-ray fluorescence analysis Li — borate glass disks.— «Amer. Miner.», 1972, vol. 57, N 1, p. 281—283.
194. **Longobuecco R.** Determination of major and minor constituents in ceramic materials by X-ray spectrometry.— «Anal. Chem.», 1962, vol. 34, N 9, p. 1263—1267.
195. **Love G., Cox H., Scott V.** Electron probe microanalysis using oxygen X-rays: 1. Mass absorption coefficients, J. Phys. D: Appl. Phys., 1974, vol. 7, N 15, p. 2131—2142.
196. **Lubecki A., Holynska B., Wasilewska M.** Grain size effects in non — dispersive X-ray fluorescence analysis.— «Spectrochim. Acta», 1968, vol. 23B, S. 465—479.
197. **Lüschow H., Schäfter H.** Über die Verwendung von Graphitiegeln zur Probenpräparation in der Röntgenfluoreszenzanalyse.— «Z. Anal. Chem.», 1970, Bd 250, N 5, S. 317—318.
198. **Mantler H.** Zur experimentellen Bestimmung von Massenschwächungskoeffizienten mittels Röntgenfluoreszenz.— «X-Ray Spectrom.», 1974, vol. 3, N 2, p. 90—99.
199. **Mantler H.** Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Massenschwächungskoeffizienten.— «Mikrochim. Acta», 1974, Suppl. V, S. 353—365.
200. **Matocha C.** Preparation of aluminium powder briquets for spectrochemical analysis.— «Appl. Spectr.», vol. 22, N 1, p. 27—30.
201. **Matocha C.** A new briquetting technique.— «Appl. Spectr.», 1966, vol. 20, N 4, p. 252—253.
202. **Matsukawa T., Shimizu R., Harada K., Kato T.** Investigation of kev electron energy dissipation in solids.— «J. Appl. Phys.», 1974, vol. 45, N 2, p. 733—741.
203. **Matsukawa T., Shimizu R., Hashimoto H.** Measurements of the energy distribution of backscattered kilovolt electrons with

- a spherical retarding — field energy analyser.— «J. Phys. D: Appl. Phys.», 1974, vol. 7, N 5, p. 695—702.
204. Motz H., Placious R. K — ionisation cross sections for relativistic electrons.— «Phys. Rev.», 1964, vol. 136A, p. 662—665.
 205. Moules C. Use of thin borax disks in X-ray fluorescence spectrometry.— «Rep. Warren Spring Lab.», 1969, LR 98 (PC).
 206. Müller R. O. Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz. München, R. Oldenbourg, 1967. 315 S.
 207. Murata K., Matsukawa T., Shimizu R. Study on the resolution on the backscattered electron image by the Monte Carlo method.— «Jap. J. Appl. Phys.», 1971, vol. 10, N 9, p. 1290—1291.
 208. Murata K., Matsukawa T., Shimizu R. Monte Carlo calculations on electron scattering in a solid target.— «Jap. J. Appl. Phys.», 1971, vol. 10, N 6, p. 678—686.
 209. Norrish K., Huttun J. Accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples.— «Geochim. cosmochim. Acta», 1969, vol. 33, N 4, p. 431—453.
 210. Novotny M. X-ray fluorescent analysis of mud, kaolin and feldspar.— «Sklar. Keram.», 1966, vol. 16, N 7, p. 1—7.
 211. Ogier W., Luckas G., Park R. Ultrasoft X-ray absorption coefficients of Al, Be, C, O and F.— «Appl. Phys. Letters», 1964, vol. 5, N 7, p. 146—147.
 212. Ortner B., Ebel H., Lihl F. Röntgenabsorptionskoeffizienten von Lanthanoiden.— «Mikrochim. Acta», 1970, Suppl IV, S. 270—279.
 213. Pantony D., Hurley P. Statistical and practical considerations of limits of detection in X-ray spectrometry.— «Analyst.», 1972, vol. 97, N 1156, p. 497—518.
 214. Perel J. Determination of X-ray absorption coefficients and the thickness of nonuniform thin samples.— «J. Phys. E: Sci. Instr.», 1970, vol. 3, N 4, p. 268—270.
 215. Philibert J. A method for calculating the absorption corrections in electron probe microanalysis, X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis. N. Y., Acad. Press, 1963, p. 379—392.
 216. Plesch R. Genauigkeit und Empfindlichkeit der Röntgenanalyse mit äusseren Standards.— «Z. anal. Chem.», 1972, Bd 262, N 2, S. 84—90.
 217. Plesch R. Die Fehlertheorie des inneren Standards in der Röntgenspektrometrie.— «Z. anal. Chem.», 1973, Bd 266, N 1.
 218. Pockman Z., Webster D., Kirkpatrick P., Harworth H. Probability of K — ionization of Ni by electrons.— «Phys. Rev.», 1947, vol. 71, p. 330—336.
 219. Poole A. Application of X-ray fluorescence to silicate analysis.— «Proc. Brit. Ceram. Soc.», 1970, N 16, p. 41—51.
 220. Reimer L. Monte — Karlo Rechnungen zur Elektronendiffusion.— «Optik», 1968, B27, N 2, S. 86—99.
 221. Rester D., Dance W. K — shell ionisation of Ag, Sn and Au from electron bombardment.— «Phys. Rev. B», 1966, vol. 152.
 222. Rhodes J., Hunter C. Particle size effects in X-ray emission analysis.— «X-Ray Spectrometry», 1972, vol. 1, N 3.
 223. Rieck G. International tables for X-ray crystallography. Birmingham, Kynoch Press, 1962. 60 p.
 224. Rinaldi F., Aquizzi P. A simple technique for casting glass disks for X-ray fluorescence analysis.— «Spectrochim. Acta», 1967, vol. 23B, N 1, p. 15—18.

225. **Rinaldi F., Aquzzi P.** X-ray spectrographic analysis of ferrous materials in a pyrites — treatment plant for control purposes.— «*Metallurgia ital.*», 1965, vol. 57, N 11, p. 415—419.
226. **Rosseland S.** On the theory of ionization by swiftly moving electrified particles and the production of characteristic X-rays.— «*Phil. Mag.*», 1923, vol. 45, p. 65—83.
227. **Sagrera J.** Quantitative X-ray fluorescence.— «*Mater., Constr. Ultimos Avanc.*», 1966, N 122, p. 35—41.
228. **Sagrera J.** Determination of aluminium and silicon in mixtures of silica and alumina by X-ray fluorescence.— «*Infocion 2 nim. analit. pura apl. Ind.*», 1966, vol. 20, N 2, p. 51—56.
229. **Saiton N.** Monte Carlo simulation for the energy dissipation profiles of 5—20 keV electrons in layered structures.— «*Jap. J. Appl. Phys.*», 1973, vol. 12, N 6, p. 941—942.
230. **Schaefer H.** Use of graphite crucibles for sample preparation in X-ray fluorescence analysis.— «*Z. anal. Chem.*», 1970, vol. 250, N 5, p. 317—318.
231. **Scheffe H.** Experiments with mixtures.— «*Royal statistical Society J.*», 1958, vol. 20, N 2, p. 344—349.
232. **Schneegans M.** Applications of X-ray spectroscopy for examination of raw materials and products in the glass industry, «*Verres Refractaries*», 1964, vol. 18, N 2, p. 98—107.
233. **Shimizu R., Kataoka Y., Matsukawa T. et al.** Energy distribution measurements of transmitted electrons.— «*J. Phys. D: Appl. Phys.*», 1975, vol. 8, N 7, p. 820—828.
234. **Shiraiwa T., Fujino N.** Theoretical correction procedures for X-ray fluorescence analysis.— «*X-Ray Spectrom.*», 1974, vol. 3, N 2, p. 64—73.
235. **Short H., Tabock J.** X-ray mass absorption coefficient measurements for aluminium in the range 1,9 to 9,9 Å.— «*X-Ray Spectrom.*», 1975, vol. 4, N 3, p. 119—122.
236. **Springer G.** Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl — Mikroanalyse.— «*Fortschr. Miner.*», 1967, Bd 45, N 1, S. 103—124.
237. **Springer G.** Comparison of iterative procedures in electron-probe correction programs, Seventh International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis, Moscow, «*Nauka*», 1974.
238. **Stadts G., Brück H.** Zur Vorbereitung oxidischer Proben für die Röntgenfluoreszenzanalyse.— «*Z. anal. Chem.*», 1970, Bd 250, N 5, S. 289—294.
239. **Stephen U.** Some special problems in the X-ray spectrographic analysis of plate and container glass.— «*Develop. Appl. Spectr.*», 1963, vol. 2, p. 350—359.
240. **Strasheim A., Brandt H.** A quantitative X-ray fluorescence method for the determination of minor and trace elements in geological samples using a correction technique for the matrix effects.— «*Spectrochim. Acta*», 1968, vol. 23B, N 8, p. 535—541.
241. **Tertian R.** A new approach to the study and control of interelement effects in the X-ray fluorescence analysis of metal alloys and other multicomponent systems.— «*X-Ray Spectrom.*», 1973, vol. 2, p. 95—108.
242. **Tertian R.** Quantitative chemical analysis with X-ray fluorescence spectrometry — an accurate and general mathematic correction method for the interelement effects.— «*Spectrochim. Acta*», 1969, vol. 24B, N 8, p. 447—471.

243. **Tetsuo M., Naomi K., Takeshi G.** Spectrochemical analysis of zirconium and its alloys.— «Japan Analyst», 1968, vol. 17, N 8, p. 933—939.
244. **Theisen R., Vollath D.** Tabellen der Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenstrahlen. Düsseldorf, Verlag Stahl Eisen, M. B. H., 1967, 40 S.
245. **Teisen R., Tögel K. Vollath D.** Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenlinien.— «Mikrochim. Acta», 1967, Suppl. II, N 6, S. 16—24.
246. **Tomlin S.** The penetration of electrons into matter.— «Proc. Phys. Soc.», 1966, vol. 89, p. 805—819.
247. **Tong M.** Methode de correction en microanalyse.— «J. Microscopie», 1969, vol. 8, N 3, p. 276—306.
248. **Tough W.** X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections.— «X-Ray Spectrom.», 1973, vol. 2, N 4.
249. **Trail R., Lachance G.** Practical solution to the matrix problem in X-ray analysis.— «Can. Spectr.», 1966, vol. 11, N 3.
250. **Tuergen O.** Lithium tetraborate melts for X-ray fluorescence and atomic absorption analysis of rocks.— «Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1970, N 12, S. 531—534.
251. **Victoreen J.** The calculation of X-ray mass absorption coefficients.— «J. Appl. Phys.», 1949, vol. 20, N 12, p. 1141—1147.
252. **Volborth A.** X-ray spectrographic determination of all major oxides in igneous rocks and precision and accuracy of a direct pelleting method.— «Nev. Bur. Mines Rept.», 1963, vol. 6, part A, p. 1—72.
253. **Vollath D.** Massenschwächungskoeffizienten für langwellige Röntgenstrahlen.— «Mikrochim. Acta», 1968, Suppl. III.
254. **Weblerand G., Tellema T.** Spectrochemical analysis for some major and minor elements in rocks.— «Appl. Spectr.», 1962, vol. 16, N 4, p. 133—136.
255. **Webster D., Clark H., Hansen W.** Effects of cathode — ray diffusion on intensities in X-ray spectra.— «Phys. Rev.», 1931, vol. 37, N 2, p. 115—135.
256. **Webster D., Hansen W., Duveneck F.** Probabilities of K — electron ionization of silver by cathode rays.— «Phys. Rev.», 1933, vol. 43, p. 839—858.
257. **Weisweiler W.** Die Massenabsorptionskoeffizienten der K — Strahlungen leichter Elemente.— «Mikrochim. Acta», 1970.
258. **Wilson R.** Range and ionization measurements on high speed protons.— «Phys. Rev.», 1941, vol. 60, N 11, p. 749—753.
259. **Willgallis A., Schneider G.** Zur Preparation silikatischer Proben für die Röntgenfluoreszenzanalyse.— «Z. analyt. Chem.», 1969, Bd 246, N 2, S. 115—118.
260. **Willigen V., Kruidhof H., Dahmen E.** Borax fusion technique for X-ray fluorescence analysis.— «Talanta», 1971, vol. 18, N 4, p. 450—452.
261. **Woodhouse J., Fields A., Buclow I.** X-ray mass absorption coefficients for Au, Pb and Bi in range 1—10 Å.— «J. Phys. D: Appl. Phys.», 1974, vol. 7, N 3, p. 483—490.
262. **Worthington C., Tomlin S.** The intensity of emission of characteristic X-radiation.— «Proc. Phys. Soc.», 1956, vol. A69.

Потенциалы возбуждения (kV) и длины волн краев поглощения и диаграммных линий K -серий рентгеновского спектра элементов ($Å$)

Линия Переход $K \rightarrow$	α_0	α_1	α_2	β_1	β_3	β_2	β_4	β_5		K -край поглощения	Потенциал возбуждения
		LIII	LII	MIII	MII	NII, NIII	NI V, NV	MIV, MV	OII, III		
Статистический вес	0,867	0,578	0,289	0,087		0,029	<0,006	<0,006	<0,006		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3 Li	240									226,953	0,055
4 Be	113									107,200	0,116
5 B	67									65,604	0,192
6 C	44									43,887	0,283
7 N	31,603									31,220	0,399
8 O	23,707									23,233	0,531
9 F	18,307									17,897	0,687
10 Ne	14,615			14,460						14,170	0,874
11 Na	11,909			11,617						11,475	1,080
12 Mg	9,889			9,558						9,512	1,303
13 Al	8,339	8,338	8,341	7,981						7,951	1,559
14 Si	7,126	7,125	7,127	6,769						6,745	1,838
15 P	6,155	6,154	6,157	5,804						5,787	2,142

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
16 S	5,373	5,372	5,375	5,032						5,018	2,470
17 Cl	4,729	4,728	4,731	4,403						4,397	2,819
18 Ar	4,192	4,191	4,194	3,886						3,871	3,203
19 K	3,744	3,742	3,745	3,454				3,442		3,436	3,607
20 Ca	3,360	3,359	3,362	3,090				3,074		3,070	4,038
21 Sc	3,032	3,031	3,034	2,780				2,764		2,757	4,496
22 Ti	2,750	2,749	2,753	2,514				2,498		2,497	4,964
23 V	2,505	2,503	2,507	2,205				2,270		2,269	5,463
24 Cr	2,291	2,290	2,294	2,085				2,071		2,070	5,988
25 Mn	2,103	2,102	2,105	1,910				1,897		1,896	6,537
26 Fe	1,937	1,936	1,940	1,757				1,745		1,743	7,111
27 Co	1,791	1,789	1,793	1,621				1,609		1,608	7,709
28 Ni	1,659	1,658	1,661	1,500		1,489		1,489		1,488	8,331
29 Cu	1,542	1,540	1,544	1,392	1,393	1,381		1,382		1,380	8,980
30 Zn	1,437	1,435	1,439	1,296		1,284		1,285		1,283	9,660
31 Ga	1,341	1,340	1,344	1,207	1,208	1,196		1,197		1,196	10,368
32 Ge	1,256	1,255	1,258	1,129	1,129	1,117		1,119		1,116	11,103
33 As	1,177	1,175	1,179	1,057	1,058	1,045		1,049		1,045	11,863
34 Se	1,106	1,105	1,109	0,992	0,993	0,980		0,984		0,980	12,652
35 Br	1,041	1,040	1,044	0,933	0,933	0,921		0,926		0,920	13,475
36 Kr	0,981	0,980	0,984	0,879	0,879	0,866	0,866	0,871		0,866	14,323
37 Rb	0,927	0,926	0,930	0,829	0,830	0,817				0,816	15,201
38 Sr	0,877	0,875	0,880	0,783	0,784	0,771				0,770	16,106
39 Y	0,831	0,829	0,833	0,740	0,741	0,728	0,727			0,727	17,037
40 Zr	0,788	0,786	0,791	0,701	0,702	0,690				0,688	17,998
41 Cb	0,768	0,747	0,751	0,655	0,666	0,654				0,653	18,987
42 Mo	0,710	0,709	0,713	0,632	0,633	0,621	0,620			0,620	20,002
43 Tc	0,674	0,673	0,676	0,602						0,589	21,054
44 Ru	0,644	0,643	0,647	0,572	0,573	0,562				0,560	22,118

Линия	α_0	α_1	α_2	β_1	β_2	β_2	β_4	β_5		K-край поглощения	Потенциал возбуждения
Переходы		L _{III}	L _{II}	M _{III}	M _{II}	N _{II} , N _{III}	N _{IV} , N _V	M _{IV} , M _V	O _{II} , III		
Статистический вес	0,867	0,578	0,289		0,087	0,029	<0,003	<0,006	<0,006		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
45 Rh	0,614	0,613	0,617	0,546	0,546	0,535				0,534	23,224
46 Pd	0,587	0,585	0,590	0,521	0,521	0,510				0,509	24,347
47 Ag	0,561	0,559	0,564	0,497	0,498	0,487				0,486	25,517
48 Cd	0,536	0,535	0,539	0,475	0,476	0,465				0,464	26,712
49 In	0,514	0,512	0,517	0,455	0,455	0,445				0,444	27,928
50 Sn	0,492	0,491	0,495	0,435	0,436	0,426				0,425	29,190
51 Sb	0,472	0,470	0,475	0,417	0,418	0,408				0,407	30,486
52 Te	0,453	0,451	0,456	0,400	0,401	0,391				0,390	31,809
53 I	0,435	0,433	0,438	0,384	0,385	0,376				0,374	33,164
54 Xe	0,418	0,416	0,421	0,369		0,360				0,359	34,579
55 Cs	0,402	0,401	0,405	0,355	0,355	0,346				0,345	35,959
56 Ba	0,387	0,385	0,390	0,341	0,342	0,333				0,332	37,410
57 La	0,373	0,371	0,376	0,328	0,329	0,320				0,319	38,931
58 Ce	0,359	0,357	0,362	0,316	0,317	0,309				0,307	40,449
59 Pr	0,346	0,344	0,349	0,305	0,305	0,297				0,296	41,998

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
60 Nd	0,334	0,332	0,337	0,294	0,294	0,287					
61 Pm	0,322	0,321	0,325		0,283					0,285	43,571
62 Sm	0,311	0,309	0,314	0,274	0,274	0,267				0,274	45,207
63 Eu	0,301	0,299	0,304	0,264	0,265	0,258				0,265	46,846
64 Gd	0,291	0,289	0,294	0,255	0,256	0,249				0,256	48,515
65 Tb	0,281	0,279	0,284	0,246	0,246	0,239				0,246	50,229
66 Dy	0,272	0,270	0,275	0,237	0,238	0,231				0,238	51,998
67 Ho	0,263	0,261	0,266							0,230	53,789
68 Er	0,255	0,253	0,258	0,222	0,223	0,217				0,223	55,615
69 Tu	0,246	0,244	0,250	0,215	0,216					0,215	57,483
70 Yb	0,238	0,236	0,241	0,208	0,209	0,203				0,209	59,335
71 Lu	0,231	0,229	0,234	0,202	0,203	0,197				0,202	61,303
72 Hf	0,224	0,222	0,227	0,195	0,196	0,190				0,195	63,304
73 Ta	0,217	0,215	0,220	0,190	0,191	0,185				0,189	65,313
74 W	0,211	0,209	0,213	0,184	0,185	0,179				0,184	67,400
75 Re	0,204	0,202	0,207	0,179	0,179	0,174				0,178	69,508
76 Os	0,198	0,196	0,201	0,173	0,174	0,169				0,173	71,662
77 Ir	0,193	0,191	0,196	0,168	0,169	0,164	0,163	0,167	0,163	0,168	73,860
78 Pt	0,187	0,185	0,190	0,163	0,164	0,159	0,159	0,162	0,158	0,163	76,097
79 Au	0,182	0,180	0,185	0,159	0,160	0,155	0,154	0,158	0,153	0,158	78,379
80 Hg										0,153	80,713
81 Tl	0,172	0,170	0,175	0,150	0,151					0,149	83,106
82 Pb	0,167	0,165	0,170	0,146						0,144	85,517
83 Bi	0,162	0,161	0,165	0,142	0,143	0,147	0,141	0,145	0,141	0,141	88,001
90 Th	0,135	0,133	0,138	0,177	0,118	0,114				0,137	90,521
92 U	0,128	0,126	0,131	0,111	0,112	0,108		0,116	0,113	0,113	109,630
										0,107	115,591

Приложение IV

Значения $t(P, n)$ для $P = 95$ и 99% в зависимости от числа определений n

n	95%	99%	n	95%	99%
2	12,71	63,66	12	2,20	3,11
3	4,30	9,93	13	2,18	3,06
4	3,18	5,84	14	2,16	3,01
5	2,78	4,60	15	2,15	2,98
6	2,57	4,03	16	2,13	2,95
7	2,45	3,71	17	2,12	2,92
8	2,37	3,50	18	2,11	2,90
9	2,31	3,36	19	2,10	2,88
10	2,26	3,25	20	2,09	2,86
11	2,23	3,17	21	2,09	2,85

Приложение V

Значения F для $P = 95\%$ при различных значениях параметров f_1 и f_2

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
28	4,2	3,3	2,9	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,6
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Предисловие	3
Глава I. Возбуждение рентгеновских спектров	6
Характеристический рентгеновский спектр	6
Выход флуоресценции	8
Прохождение пучка рентгеновских лучей и электронов через вещество	14
Поглощение рентгеновских лучей	20
Рассеяние рентгеновских лучей	23
Торможение электронов	27
Рассеяние электронов	30
Обратное рассеяние электронов	30
Ослабление интенсивности пучка электронов	30
Интенсивность первичного характеристического спектра	30
Расчет эффективных поперечных сечений ионизации атомов электронным ударом	31
Расчет интенсивности первичного характеристического спектра в приближенном аналитическом виде	33
Расчет интенсивности первичного характеристического спектра методом Монте-Карло	36
Интенсивность непрерывного рентгеновского спектра	
Сечение возбуждения тормозного излучения	41
Интенсивность тормозного излучения массивного анода	42
Уточнение формулы Крамерса на эффекты рассеяния электронов и поглощение излучения	43
Интенсивность спектров рентгеновской флуоресценции	46
Вывод формулы интенсивности	46
Влияние фильтрации первичного излучения окном трубки на интенсивность спектров рентгеновской флуоресценции	48
Выбор материала анода рентгеновских трубок для возбуждения спектров рентгеновской флуоресценции	52

Глава II. Методы регистрации рентгеновских спектров и рентгеновские флуоресцентные спектрометры	54
Детекторы рентгеновского излучения.	54
Пропорциональные счетчики.	54
Сцинтилляционные детекторы.	58
Полупроводниковые детекторы.	60
Основные типы рентгенооптических схем и кристаллы для монохроматизации рентгеновского излучения	62
Рентгенооптическая схема с плоским кристаллом	63
Рентгенооптические схемы с изогнутым кристаллом.	64
Кристаллы-анализаторы.	65
Рентгеновские трубки для флуоресцентного анализа	70
Спектральный состав излучения рентгеновских трубок.	73
Оптимальный вариант заземления электродов рентгеновской трубки.	76
Основные типы современных рентгеновских флуоресцентных спектрометров.	78
Спектрометры с волновой дисперсией (кристалл-дифракционные).	78
Спектрометры с энергетической дисперсией.	81
Глава III. Матричные эффекты.	86
Поглощение первичного и вторичного излучения материалом образца.	87
Интенсивность аналитической линии, возбужденной излучением матрицы.	88
Влияние гетерогенности образца на интенсивность спектров рентгеновской флуоресценции.	92
Моделирование процесса возбуждения рентгеновской флуоресценции методом Монте-Карло.	92
Аналитическое выражение для интенсивности рентгеновской флуоресценции, возбужденной в гетерогенном образце.	100
Смещение положения аналитической линии под влиянием химической связи определяемого элемента	104
Влияние химического состава образца на интенсивность рентгеновского фона.	106
Глава IV. Способы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.	109
Способ фундаментальных параметров.	110
Общая схема анализа по способу фундаментальных параметров.	110
Решение системы нелинейных уравнений.	111
Учет разбавления и потерь при прокаливании пробы и флюса.	113
Программа расчета концентраций при анализе способом фундаментальных параметров.	114
Примеры анализа.	118
Упрощенный вариант способа фундаментальных параметров для массового анализа многокомпонентных образцов.	119

Вывод формулы для расчета поправки на поглощение.	119
Погрешность определения концентраций, вносимая неопределенностью коэффициентов ослабления в поправке на поглощение.	129
Упрощенное выражение для поправки на матричное возбуждение.	132
Способ теоретических поправок для анализа близких по составу образцов.	138
Способ теоретических поправок с переменным углом отбора вторичного излучения.	143
Способы полуэмпирических поправок.	148
Способ стандартов-бинаров.	—
Способ калибровки с полуэмпирическими коэффициентами.	152
Способ внешнего стандарта с поправкой на поглощение аналитической линии.	155
Способы эмпирических поправок.	158
Способ Битти — Брисси.	159
Способ анализа по эталону с равным содержанием определяемых элементов.	160
Анализ по эталону произвольного состава.	—
Способ адекватных математических поправок.	161
Анализ при постоянстве поправок.	164
Прямой способ внешнего стандарта.	165
Способы разбавления.	168
Способы внутреннего стандарта.	177
Глава V. Подготовка проб к анализу.	185
Гетерогенность порошков горных пород и минералов.	185
Физико-химические процессы в расплавах горных пород и минералов.	188
Выбор флюсов для сплавления.	191
Требования к тиглям, используемым для сплавления минерального вещества.	193
Оптимальные условия получения стекла из проб горных пород.	197
Условия сплавления и состояние исходной смеси.	200
Формование излучателей из расплавов пород.	204
Автоматизация изготовления стекловидных излучателей.	208
Способ приготовления порошковых излучателей из расплава.	210
Химическая устойчивость стекловидных излучателей.	211
Глава VI. Метрологические характеристики рентгено-спектрального анализа.	213
Воспроизводимость способа анализа.	214
Многоступенчатый дисперсионный анализ.	217
Правильность и точность результатов анализа.	220
Чувствительность способа анализа и предел обнаружения определяемых элементов.	221
Литература.	235
Приложения.	251

1р. 78к.

2122



ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА
СЕНТЯБРЬ 1978