

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

9 08 - 3
3749

На правах рукописи

Калинин

КАЛИНИН БОРИС ДМИТРИЕВИЧ

РАСШИРЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА НА ПРИНЦИПАХ
ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КОРРЕКЦИЙ МЕЖЭЛЕМЕНТНЫХ ВЛИЯНИЙ

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург-2008

Работа выполнена в НПП «Буревестник» и НПО «Спектрон»

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор

Семёнов Валентин Георгиевич

доктор физико-математических наук,
профессор

Филиппов Михаил Николаевич

доктор технических наук

Гоганов Дмитрий Алексеевич

Ведущая организация:

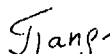
Химический факультет Московского
государственного университета
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 23 ОКТ 2008 г. в 15 часов на заседании совета Д.212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан 12 09 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.Г. Папсуева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Правильность рентгенофлуоресцентного определения элементов зависит от полноты учета влияния валового состава анализируемой пробы и коррекции аппаратных искажений. Широкое внедрение метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) не могло и в настоящее время не может быть осуществлено без решения проблем учета этих факторов. К моменту начала выполнения настоящей работы начали развиваться и использоваться такие способы учета взаимных влияний элементов (эмпирические и теоретические) как способ множественной регрессии, способ стандарта-фона, способы динамических уравнений связи, способ теоретических поправок, способ фундаментальных параметров. Одним из перспективных способов учета взаимных влияний элементов является способ теоретических поправок, который позволяет учитывать взаимные влияния элементов с помощью теоретических коэффициентов влияния и основан на использовании минимального количества градуировочных образцов. Считалось, что способ применим для определения элементов в узких диапазонах содержаний в гомогенных материалах, а теоретические коэффициенты влияния являются лишь первым приближением регрессионных коэффициентов¹.

В связи с тем, что способ стал применяться в программном обеспечении рентгеновских аналитических комплексов (спектрометр-ПЭВМ), важной и актуальной задачей являлось развитие способа теоретических поправок с целью расширения возможности его применения при решении различных аналитических задач, для создания развитого программного обеспечения рентгеновских аналитических комплексов. Важной и актуальной проблемой является установление связи между аналитическими характеристиками спектрометра и метрологическими параметрами анализа, что позволит априорно оценить погрешности рентгенофлуоресцентного анализа конкретного материала на рентгеновском спектрометре выбранного типа.

Другая актуальная проблема возникает в связи с развитием вещественного анализа, в рамках которого возникает необходимость получения информации о химическом состоянии (валентности) элемента в анализируемом материале. Кроме того, в качестве самостоятельной аналитической задачи существует проблема определения толщин фольг и покрытий с помощью рентгеновских спектрометров.

Цель настоящей работы – развитие метода рентгенофлуоресцентного анализа, основанного на принципах учета межэлементных влияний способом теоретических поправок, расширяющего диапазоны содержаний определяемых элементов, повышение

¹ Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 227 с.

точности анализа с помощью этого способа, а также создание на этой базе программно-методического обеспечения для серийно выпускаемых рентгеновских спектрометров и внедрение его в аналитическую практику. Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие основные задачи:

- Разработать способ теоретических поправок с отдельным учетом основных влияющих факторов и разработать критерии применимости способа к анализу конкретных материалов.
- Разработать способы построения физически обоснованных эмпирических и теоретических уравнений связи, использующих минимальное количество коэффициентов для получения требуемой точности определения состава.
- Установить связь метрологических параметров рентгенофлуоресцентного анализа с аналитическими характеристиками рентгеновского спектрометра и разработать способы априорной оценки погрешности рентгенофлуоресцентного анализа конкретного материала на рентгеновском спектрометре выбранного типа.
- Разработать программное и методическое обеспечение рентгеновских аналитических комплексов, основанное на реализации разработанной методологии и испытать его в производственных условиях на примерах решения типичных аналитических задач.
- Разработать способы определения химического состояния элементов в анализируемом материале и способы определения толщин фольг и покрытий.

Научная новизна работы:

Предложен способ теоретических поправок с отдельным учетом влияющих факторов. Показано, что способ теоретических поправок с отдельным учетом матричного поглощения, избирательного возбуждения и полихроматичности возбуждающего излучения позволяет получить точные значения содержаний определяемых элементов при использовании постоянных теоретических коэффициентов без ограничения диапазона содержаний определяемого и влияющих элементов. Разработан способ анализа с переменными теоретическими коэффициентами (абсорбционными факторами). Установлены критерии применимости способа теоретических поправок к определению элементов при анализе конкретных материалов, в том числе и гетерогенных.

Предложен способ построения физически обоснованных уравнений связи на основе оценки и минимизации ожидаемого среднего квадратического отклонения результатов определения и на основе оценки ожидаемого максимального отклонения. Установлены эффекты снижения межэлементных влияний при использовании в качестве аналитиче-

ского параметра отношения интенсивностей аналитических линий и разработаны способы прогнозирования и количественной оценки этих эффектов.

Установлено, что метрологические параметры количественного рентгенофлуоресцентного анализа выражаются через основные аналитические характеристики рентгеновского спектрометра и теоретические коэффициенты – абсорбционные факторы. Разработан способ априорной оценки погрешности рентгенофлуоресцентного анализа конкретного материала для рентгеновского спектрометра выбранного типа.

Практическая значимость работы. Разработан комплекс алгоритмов и программных средств, позволивший повысить точность рентгенофлуоресцентных определений состава за счет применения разработанных способов учета межэлементных влияний и коррекции аппаратурных искажений для кристалл-дифракционных рентгеновских спектрометров, выпускаемых НПП «Буревестник», ПО «Научприбор» и НПО «Спектрон».

Разработаны способы определения химического состояния элементов и определения толщин фольг и покрытий.

Разработаны и внедрены в аналитическую практику предприятий методики выполнения измерений (МВИ) промышленных и экологических объектов; 9 МВИ для сканирующих рентгеновских спектрометров были аттестованы в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 в ведущих институтах Госстандарта России: УНИИМ, ВНИИМС, ВНИИФТРИ, ВНИИМ.

На защиту выносятся:

1. Способ теоретических поправок с отдельным учетом влияющих факторов.
2. Способ рентгенофлуоресцентного анализа с использованием абсорбционных факторов.
3. Способ выявления степени гетерогенности материала и критерий применимости способа теоретических поправок к анализу конкретных объектов.
4. Способ построения уравнений связи в количественном рентгенофлуоресцентном анализе на основе оценки ожидаемой погрешности и ожидаемого максимального отклонения.
5. Способ априорной оценки метрологических параметров количественного рентгенофлуоресцентного анализа.
6. Алгоритмы комплекса программных средств, позволяющие реализовать способ теоретических поправок с отдельным учетом влияющих факторов и безэталоный способ анализа с использованием абсорбционных факторов, способ исследования химической связи и способ определения толщин фольг и покрытий.

7. Методическое обеспечение количественного рентгенофлуоресцентного анализа для кристалл-дифракционных рентгеновских спектрометров, выпускаемых НПП «Буревестник», ПО «Научприбор» и НПО «Спектрон».

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на XI (Ростов-на-Дону, 1975), XII (Ленинград, 1978), XIV (Иркутск, 1984) Всесоюзных совещаниях по рентгеновской и электронной спектроскопии, II, III, IV, V (Иркутск, 1989, 1998, 2002, 2006) Всероссийских конференциях по рентгеноспектральному анализу, 1-й Межотраслевым симпозиуме "Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения производства материалов" (Свердловск, 1974), 7-м (Запорожье, 1975), 21-м (Днепропетровск, 1979) коллоквиумах ЦЗЛ "Основные направления развития по аналитическому контролю и методам физико-химических исследования металлов на предприятиях черной металлургии", семинаре "Рентгеновские и эмиссионные методы анализа" (Москва, 1975), 4-й Украинская Республиканская конференция «Атомная спектроскопия и спектральный анализ» (Днепропетровск, 1975), 13-й Международный коллоквиум по спектроскопии (Гренобль, 1975), 2-я Всесоюзная научно-техническая конференция по выпуску стандартных образцов цветных металлов и сплавов (Мценск, 1976), конференции «Фотометрические методы спектрального анализа сплавов» (Москва, 1976), семинаре «Новые методы испытания металлов» (Москва, 1977), 20-м Международном коллоквиуме по спектроскопии и 7-й Международной конференции по атомной спектроскопии (Прага, 1977), дискуссия специалистов СССР и ГДР (Дрезден, 1976), Всесоюзной научно-технической конференции «Применение рентгеноспектральной аппаратуры для решения аналитических задач черной и цветной металлургии», (Череповец, 1977), Всесоюзной конференции «Приборы и методы спектроскопии» (Новосибирск, 1979), 2-й Всесоюзной конференции по автоматизации анализа химического состава вещества (Москва, 1980), Всесоюзном научно-техническом совещании «Развитие работ по созданию автоматизированных систем аналитического контроля в цветной металлургии» (Москва, 1983), Всесоюзном научно-техническом совещании «Метрологическое обеспечение производства продукции и научно исследовательских работ на предприятиях и организациях Минчермета» (Лиепая, 1983), 11-й Уральской конференции «Новые спектроскопические методы контроля в промышленности, сельском хозяйстве и охране окружающей среды» (Челябинск, 1984), семинаре «Рентгеноспектральный анализ в черной металлургии» (Днепропетровск, 1990), 2-м Международном симпозиуме по применению аналитических приборов для контроля промышленных процессов (Нидерланды, 1990), 11-й конференции по аналитической атомной спектроскопии (Москва, 1990), VII, IX Европейских конференциях по аналитической химии ((Вена, 1990, Болонья, 1996), 2-м Всесоюзном совещании «Математические методы и ЭВМ в аналитической химии» (Москва, 1991), 2-м Международном симпозиуме «Хроматография и спектроскопия для анализа окружающей среды и токсикологии» (Санкт-Петербург, 1996), Российско-Американском экологическом конгрессе (Воронеж, 1996), II, III, IV Всероссийских конференциях по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика» (Краснодар, 1996, 1998, 2000, 2005), аналитическом Российско-Германско-Украинском симпозиуме (Дюссельдорф, 1997), Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 1997), 40-й Венгерской конференции по спектрохимии (Дебрецен, 1997), Международной конференции «Новые методы исследования высокотехнологичных материалов» (Санкт-Петербург, 1998), 15-ой Российской научно-технической конференции «Неразрушающий контроль и диагностика» (Москва, 1999), Международной конференции «Экологические и гидрометеорологические проблемы больших городов и промышленных зон» (Санкт-Петербург, 2000), X Российско-Японском симпозиуме по аналитической химии (Санкт-Петербург, 2000), конференции «ЛАЗЕРЫ. ИЗМЕРЕНИЯ. ИНФОР-

МАЦИЯ» (Санкт-Петербург, 2002), 1-й, 2-й Всероссийских конференциях «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2002, 2005), 50-й, 52-й, 55-й Международных конференциях по рентгеновской спектроскопии и дифрактометрии (Денвер, 2001, 2003, 2006), 12-м, 13-м научно-практических семинарах «АНАЛИТИКА» (Санкт-Петербург, 2004, 2005), XVII, XVIII Уральских конференциях по спектроскопии (Новоуральск, 2005, 2007), Международной конференции «Аналитическая химия и химический анализ» (Киев, 2005), II международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), Международном конгрессе по аналитическим наукам (Москва, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано свыше 140 работ, в том числе изобретение и 4 свидетельства о регистрации программ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы из 262 наименований. Общий объем 342 стр., 51 таблица и 29 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. СПОСОБ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОПРАВОК С РАЗДЕЛЬНЫМ УЧЕТОМ ВЛИЯЮЩИХ ФАКТОРОВ

Исследование области применения и расчетной формулы способа теоретических поправок

Интенсивность рентгеновской флуоресценции при постоянных условиях возбуждения можно представить как функционал от влияющих факторов: поглощения первичного и флуоресцентного излучения пробой, избирательного возбуждения, влияния полихроматичности первичного излучения, эффектов возбуждения рассеянным излучением, эффектов более высоких порядков. Каждый из этих факторов является функцией химического состава образца:

$$I_i = \alpha_i F_i [\mu(C), \omega(C), \lambda(C), p(C), \xi(C)],$$

где записанные функции от (C) соответствуют перечисленным выше факторам; α_i - набор параметров, величина которых определяется внешними условиями работы и не зависит от состава.

Для простейшего случая (монохроматическое возбуждение при отсутствии дополнительного возбуждения) можно записать:

$$I_i = F[\mu(C)] = I_{in} = \frac{C_i \mu_i^f}{\mu_i^{pr} + \sin \varphi \mu_{2i}^{pr}} = k_i \frac{C_i}{\mu_i^{pr}}, \quad (1)$$

где μ_i^{pr} , μ_{2i}^{pr} - массовые коэффициенты поглощения первичного и флуоресцентного излучения пробой; μ_i^{pr} - их суперпозиция; $\sin \varphi / \sin \psi$ - коэффициент, учитывающий

геометрию спектрометра (φ и ψ - соответственно углы падения первичного и отбора флуоресцентного излучения).

Если эффекты избирательного возбуждения сильно выражены, то при монохроматическом возбуждении вместо модели (1) следует принять модель:

$$I_i = I_{pi} \left(1 + \sum_{j>i} J_{ij}^i \right) = k_i \frac{C_i}{\mu_i^{np}} \left(1 + \sum_{j>i} k_j \frac{C_j}{\mu_{2j}^{np}} \right), \quad (2)$$

где J_{ij}^i - относительный вклад элемента j , избирательного возбуждающего элемент i , в общую интенсивность I_i ;

μ_{2j}^{np} - массовый коэффициент поглощения флуоресцентного излучения элемента j пробой.

Структурно формулу для расчета интенсивностей можно записать, аппроксимируя первичный возбуждающий спектр с необходимой точностью набором l монохроматических линий. Тогда для полихроматического первичного возбуждения при наличии, избирательного возбуждения, интенсивность рентгеновской флуоресценции можно рассматривать как сумму частных I_{pi} , возбуждаемых участками первичного спектра:

$$I_i = \sum_p I_{pi}. \quad (3)$$

Ранее, при выводе формулы теоретических поправок, авторы², не вдаваясь в рассмотрение физических процессов, происходящих при возбуждении флуоресценции, проводили разложение формулы для интенсивности флуоресценции в ряд Тейлора и при выводе формулы теоретических поправок ограничивались рассмотрением первого дифференциального члена. В результате закрепилось мнение, что способ теоретических поправок применим для определения элементов только в узком диапазоне содержания, и теоретические коэффициенты влияния являются лишь первым приближением коэффициентов, полученных способом множественной регрессии. Чтобы исправить это положение были попытки использовать теоретические коэффициенты влияния линейно зависящие от состава, однако, этот вариант не получил развития в связи со своей громоздкостью.

В настоящей работе с учетом физических процессов, происходящих при возбуждении флуоресценции, выражение для интенсивности разложили в бесконечный кратный ряд Тейлора в окрестности произвольной точки (C^{st}) и, не пренебрегая высшими

² Shiraiwa T., Fujino N. Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis // Jap. J. of Appl. Phys. 1966. V.5, № 10. P. 886-899.

членами разложения, ряд свернули в компактную формулу. В полученных выражениях теоретические коэффициенты влияния K_{ij} являются функцией условий возбуждения и химического состава стандартного образца, в окрестности которого проводили разложение, и не зависят от диапазона содержаний элементов в исследуемом материале.

Используемая модель	Расчетная формула
Монохроматическое первичное возбуждение, отсутствие избирательного возбуждения $I_i = \alpha_i F_i [\mu(C)]$	$C_i = \left(a_0 + \sum_j a_{ij} \times F_j \right) \times \left[1 - \sum K_{ij} \times (C_j - C_j^s) \right]$
Монохроматическое первичное возбуждение и учет избирательного возбуждения $I_i = \alpha_i F_i [\mu(C), \omega(C)]$	$C_i = \frac{\left(a_0 + \sum_j a_{ij} \times F_j \right) \times \left[1 - \sum k_{ij} \times (C_j - C_j^s) \right]}{1 + \sum B'_j \times C_j \left[1 - \sum \omega'_{jk} \times (C_k - C_k^s) \right]}$
Смешанное (тормозное и характеристическое) первичное возбуждение и учет избирательного возбуждения $I_i = \alpha_i F_i [\mu(C), \omega(C), \lambda(C)]$	$C_i = \frac{a_0 + \sum a_{ij} \times F_j}{\sum L_r \frac{1 + \sum B'_{jr} \times C_j}{1 - \sum \omega'_{jk} (C_k - C_k^s)}}$

В этих трех случаях расчетные формулы позволяют получить точное решение без ограничений на диапазон определяемых содержаний; коэффициенты влияния рассчитываются по формулам:

$K_{ij} = \frac{1}{I_i} \frac{\partial I_i}{\partial C_j}$	$\omega'_{jk} = \frac{1}{J'_{ij}} \frac{\partial J'_{ij}}{\partial C_k}$	$k_{ij} = \frac{1}{I_{in}} \frac{\partial I_{in}}{\partial C_j}$	$B'_j = \left(C_j J'_{ij} \right)^n$ $\sum_r L_r = I_r^n$
$K_{in} = \frac{1}{I_i} \left[\frac{\partial I_i}{\partial C_i} - \left(\frac{I_i}{C_i} \right)^n \right]$	$\omega'_{ij} = \frac{1}{J'_{ij}} \left[\frac{\partial J'_{ij}}{\partial C_j} - \left(\frac{J'_{ij}}{C_j} \right)^n \right]$	$k_{in} = \frac{1}{I_{in}} \left[\frac{\partial I_{in}}{\partial C_i} - \left(\frac{I_{in}}{C_i} \right)^n \right]$	
$K_{nj} = \frac{1}{I_n} \left[\frac{\partial I_n}{\partial C_n} + \left(\frac{I_n}{C_n} \right)^n \right]$	$\omega'_{nk} = \frac{1}{J'_{in}} \left[\frac{\partial J'_{in}}{\partial C_k} + \left(\frac{J'_{in}}{C_n} \right)^n \right]$	$k_{nj} = \frac{1}{I_{in}} \left[\frac{\partial I_{in}}{\partial C_n} + \left(\frac{I_{in}}{C_n} \right)^n \right]$	

Коэффициенты K_{ij} и k_{ij} учитывают различие поглощающих свойств пробы и стандарта для первичного (монохроматического) и флуоресцентного излучения; коэффициенты B'_j учитывают различие в избирательном возбуждении элемента i в пробе и стандарте; коэффициенты ω'_{jk} учитывают различие поглощающих свойств пробы и стандарта для вклада избирательно возбуждающего излучения; a_0 и a_{ij} эмпирические коэффициенты. Факторы F_j позволяют представить полиномиальную часть уравнения в необходимом для методики виде:

$$F_j = I_j; I_i \times I_j; \frac{I_i}{I_p}; I_i \frac{I_j}{I_p},$$

где I_i и I_j – интенсивности аналитических линий определяемого и влияющих элементов; I_p – интенсивность рассеянного излучения.

В этих исследованиях мы использовали способы расчета теоретических интенсивностей рентгеновской флуоресценции, разработанные в Иркутском государственном университете³.

Применение способа теоретических поправок при использовании отношения интенсивностей аналитических линий в качестве градуировочной характеристики

Способ теоретических поправок применим и при использовании в качестве градуировочной характеристики отношения интенсивностей аналитических линий. В этом случае уравнение теоретических поправок принимает вид:

$$C_i = \left(a_0 + a_i \frac{I_j}{I_R} \right) \left[1 - \sum K_{i,j} (C_j - C_j^0) \right] = (a_0 + a_i R_i) \left[1 - \sum K_{i,j} (C_j - C_j^0) \right],$$

$$\text{где } K_{i,j} = \frac{1}{R_i} \frac{\partial R_i}{\partial C_j}.$$

Положительные результаты применения этого уравнения были получены при построении градуировочной характеристики для хрома (от 14,87% до 20,5%) в высоколегированных сталях (ГСО ЛГ32-ЛГ36). Среднее квадратическое отклонение (СКО) линейной градуировочной зависимости для линии $\text{CrK}\alpha$ составляет 0,28%; использование традиционного способа теоретических поправок позволяет снизить погрешность до величины 0,07%. СКО линейной градуировочной зависимости для характеристики $I_{\text{CrK}\alpha} / I_{\text{FeK}\beta}$ составляет 0,23%; использование способа теоретических поправок с коэффициентами $K_{\text{Cr}, \text{Fe}}$ позволяет снизить погрешность до величины 0,04%.

Уравнения связи с использованием абсорбционных факторов

Другим типом теоретических коэффициентов в уравнениях связи являются абсорбционные факторы P_i .

³ Павлинский Г.В., Величко Ю.И., Ревенко А.Г. Программа расчета интенсивностей аналитических линий рентгеновского спектра флуоресценции. - Заводская лаборатория, 1977. Т. 43, № 4. С. 433-436.

$P_i = \frac{\mu_i^H + n\mu_i^H}{\mu_i^I + n\mu_i^I}$ - отношение абсорбционных свойств наполнителя к абсорбцион-

ным свойствам определяемого элемента (абсорбционный фактор); $n = \sin \varphi / \sin \psi$.

Тогда выражение для интенсивности флуоресценции можно записать в виде:

$$J_i = J_{i0} \left(\frac{C_i}{C_i + P_i(1 - C_i)} \right) = J_{i0} \left(\frac{C_i}{P_i + C_i(1 - P_i)} \right).$$

Для расчета P_i используется формула:

$$P_i = \frac{C_i(J_{i0} - J_i)}{J_i(1 - C_i)},$$

где J_i и J_{i0} скорости счёта аналитической линии в матрице и в чистом образце находят по программе расчета теоретических интенсивностей с учетом всех влияющих факторов.

Расчет концентраций выполнялся по выражению:

$$C_i = \frac{I_i P_i}{I_{i0} - I_i(1 - P_i)},$$

где I_i – измеренная и исправленная на фон, наложение линий и просчеты электронного тракта экспериментальная интенсивность аналитической линии элемента i .

Способ анализа с учетом матричных эффектов с помощью абсорбционных факторов эквивалентен способу теоретических поправок с использованием диагональных членов матрицы коэффициентов влияния K_{ii} , отражающих кривизну аналитических графиков определяемых элементов. Преимуществом этого способа является использование в качестве стандартов чистых элементов, интенсивности аналитических линий которых являются константами для функционирующего в заданном режиме спектрометра.

Ограничение способа теоретических поправок применительно к анализу конкретного материала

Способ теоретических поправок применим для рентгенофлуоресцентного анализа гомогенных материалов, когда существует высокая корреляция между измеренными и теоретическими интенсивностями аналитических линий, и для измеряемых интенсивностей можно применять теоретические зависимости, в частности, и способ теоретических поправок. Нарушение этой корреляции обусловлено лишь ограниченной воспроизводимостью подготовки проб и измерения интенсивностей. В случае гетерогенных материалов, содержащих области, отличающиеся по составу, размер которых соизме-

рим или превосходит глубину проникновения рентгеновского излучения в среде, интенсивность рентгеновского излучения зависит уже не только от среднего состава образца, но и от состава фазы, содержащей контролируемый элемент. В этом случае корреляция между измеренными и рассчитанными по среднему составу образцов интенсивностями нарушается. Таким образом, если исследуемый материал гетерогенен, дисперсия относительно линии регрессии измеренных и рассчитанных интенсивностей значима по отношению к дисперсии результатов измерения параллельных излучателей. Так как глубина проникновения рентгеновского излучения в среде зависит от длины волны, то, проводя измерения рентгеновского характеристического излучения аналитических линий различных элементов с последующим расчетом, можно получить количественные характеристики неоднородности, судить о степени гетерогенности материала. Эти оценки позволяют сделать вывод, для каких элементов можно считать материал гомогенным и для определения каких элементов можно применять способ теоретических поправок.

Результаты эксперимента (дисперсия между рассчитанными и измеренными интенсивностями σ_J и дисперсии воспроизводимости по параллельным излучателям σ_B) для линий $FeK\alpha$ и $SiK\alpha$, прессованных и сплавленных проб аглоруды, приведены в таблице 1. Там же приведены степени свободы n_1/n_2 , отношения дисперсий σ_J^2/σ_B^2 и табличные значения критерия Фишера.

Таблица 1.

Сравнение дисперсий σ_J^2 и σ_B^2 для разных способов подготовки излучателей.

Показатели	Способ подготовки излучателей			
	Прессование	Сплавление	Прессование	Сплавление
	Si		Fe	
σ_J	0.13	0.04	0.005	0.0045
σ_B	0.019	0.02	0.003	0.0035
$F=\sigma_J^2/\sigma_B^2$	48	4	2.8	1.65
n_1/n_2	12/13	12/12	13/13	13/12
$F_{табл}/n_1/n_2$	4	4.2	4	4.2

Из таблицы следует, что в сплавленных пробах гетерогенность не выявлена. В исходных пробах, когда излучатели подготовлены прессованием, гетерогенность обнаружена только по линии $SiK\alpha$. Учитывая, что эффективная глубина выхода флуоресценции $SiK\alpha$ из исследуемого материала составляет 2 мкм, а излучения $FeK\alpha$ 15 мкм, можно заключить, что размер неоднородностей в исследуемом материале находится между указанными пределами. Дальнейшие эксперименты продемонстрировали, что

для учета межэлементных влияний при определении железа в железных рудах можно применять способ теоретических поправок.

2. АПРИОРНАЯ ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Связь между основными аналитическими характеристиками рентгеновского спектрометра и метрологическими параметрами количественного РФА

Разработка методики анализа сводится к выявлению и снижению случайных погрешностей отбора и подготовки проб и систематических погрешностей, обусловленных наложением спектральных линий, межэлементными влияниями и некоторыми другими факторами. Перечисленные погрешности могут быть обнаружены и устранены лишь до уровня, определяемого случайной погрешностью измерения скоростей счета, которая и определяет предельно достижимую точность результатов анализа.

Установлено, что метрологические параметры количественного рентгенофлуоресцентного анализа: статистический предел обнаружения C_0 по критерию 3σ , дифференциальная чувствительность (η -скорость счета на процент изменения содержания элемента) и инструментальная воспроизводимость измерения содержания элемента σ_C выражаются через основные аналитические характеристики рентгеновского спектрометра: интегральную чувствительность (J_σ -скорость счета на чистом элементе), контрастность (K -отношение интегральной чувствительности к скорости счета фона), основную аппаратную погрешность A_0 и теоретические коэффициенты (P -абсорбционные факторы) для исследуемого материала при известных условиях возбуждения флуоресценции и условиях измерения (T -экспозиция).

Для метрологических параметров получены выражения:

$$\sigma_C = \frac{[P + C(1-P)]^2}{P} \times \left[\frac{C}{P + C(1-P)} + \frac{1}{K} \right] \times J_0 T \left[\frac{1}{P + C(1-P)} + \frac{1}{K} \right] + A_0^2,$$

$$\eta = \frac{\partial J}{\partial C} = \frac{J_0 P}{[P + C(1-P)]^2} \quad \text{и} \quad C_0 = \frac{3P}{K} \times \frac{K}{J_0 T} + A_0^2.$$

Таким образом, используя ограниченный ряд аналитических характеристик спектрометра, можно оценить метрологические параметры проводимых на нём анализов.

Измерение основных аналитических характеристик рентгеновского спектрометра и расчет метрологических параметров количественного РФА

Проводили измерения скоростей счета аналитических линий на чистых элементах (стандартных образцах или химических реактивах) на разных типах рентгеновских спектрометров. Силу тока рентгеновской трубки для каждого элемента выбирали так, чтобы не было переполнения счетных каналов. Измеренные скорости счета пересчитывали на номинальный режим рентгеновской трубки. Для стандартных образцов и химических реактивов скорости счета аналитических линий для чистых элементов рассчитывали с использованием теоретических соотношений. Скорость счета фона, необходимую для расчета контрастности, измеряли на чистых образцах Al, Cu и Fe (соответственно алюминиевые, медные сплавы и стали) или на реальных образцах сплавов. На основе полученных экспериментальных скоростей счета и контрастностей были рассчитаны метрологические параметры анализа. Для оценки соответствия рассчитанных и экспериментальных значений этих параметров, в таблице 2 приведены рассчитанные и экспериментальные значения метрологических параметров, полученных при градуировке углеродистых и легированных сталей (ГСО УГО-УГ9) на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G».

Таблица 2.

Сравнение расчетных и экспериментальных параметров при градуировке углеродистых и легированных сталей на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G».

Элемент, линия	Т, с	С, %	σ_c , %		$\partial I/\partial C$, имп/с,%		I_F , имп/с		C_0 , % (T=100 с)	
			расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.
VK α	20	0.5	0.0067	0.0090	690	690	19	18	0.0019	0.0020
CrK α	20	1	0.0073	0.0062	2100	2200	90	110	0.0015	0.0016
MnK α	20	0.5	0.0044	0.0035	2560	2270	150	210	0.0017	0.0018
NiK α	10	1	0.0083	0.0065	2520	2730	200	200	0.0019	0.0019
CuK α	20	0.5	0.0049	0.0040	3220	2880	760	680	0.0041	0.0036
NbK α	30	0.1	0.0032	0.0045	580	580	25	27	0.0026	0.0031
MoK α	30	1	0.0097	0.0120	490	470	35	38	0.0034	0.0040
WL β_1	10	1	0.013	0.011	1120	1150	440	490	0.0076	0.0060

Из таблицы следует, что получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных метрологических параметров. Для вакуумного спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» при режимах рентгеновской трубки БХВ-17(Pd) 40 кВ, 4 мА (0,5 мА для хрома в легированных сталях) ниже приведены результаты оценки анали-

тических характеристик спектрометра и рассчитанные метрологические параметры определения кремния и хрома в углеродистых и легированных сталях.

Элемент	C, %	I_0	K_{Fe}	P	σ_C , %	d_{cx} , %	C_0
Si	0.5	77700	11100	3.2	0.005	0.03	0.003
Cr	1	2500000	4500	0.61	0.003	0.03	0.0002
Cr	18	300000	4500	0.72	0.05	0.17	0.0006

d_{cx} , % - допускаемое расхождение двух параллельных измерений по ГОСТу 28033-89. «Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа».

Оценка применимости рентгеновского спектрометра для решения конкретной аналитической задачи

Возможность применения конкретного типа рентгеновского спектрометра для определения состава исследуемого материала может быть определена после проведения экспериментальных измерений при наличии прибора и стандартных образцов состава. Разработанный способ оценки метрологических параметров количественного РФА позволяет получить решение до проведения экспериментальных измерений.

Рассмотрены примеры теоретических оценок применимости рентгеновских спектрометров для решения аналитических задач:

-при определении содержания меди в латунях и бронзах вакуумный рентгеновский спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» не имеет преимуществ перед воздушным рентгеновским спектрометром «СПЕКТРОСКАН МАКС-GFE» (имеется энергодисперсионный канал для определения кремния), свинец на обоих спектрометрах можно определять с удовлетворительной точностью, метрологические параметры определения Si на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GFE» неудовлетворительны. Ниже приведены результаты оценки воспроизводимости и предела обнаружения для Si, Cu, Pb в латунях и бронзах на спектрометрах:

«СПЕКТРОСКАН МАКС-GFE»

Элемент	Содержание, %	$A_0=0,5\%$		$A_0=0,25\%$		$A_0=0,1\%$	
		σ_C , %	C_0 , %	σ_C , %	C_0 , %	σ_C , %	C_0 , %
Si	1	0.14	0.38	0.12	0.34	0.12	0.34
Cu	65	0.30	-	0.15	-	0.062	-
Pb	1	0.011	0.019	0.006	0.011	0.004	0.009

«СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

Si	1	0.009	0.006	0.008	0.006	0.008	0.006
Cu	65	0.31	-	0.15	-	0.061	-
Pb	1	0.007	0.006	0.004	0.004	0.002	0.002

-определение фтористого кальция во флюоритовом концентрате с требуемой технологической точностью на рентгеновском спектрометре СРМ-25 возможно при минимальном значении основной аппаратурной погрешности в каналах фтора и кальция; увеличение экспозиции не приводит к снижению σ_C .

При снижении основной аппаратурной погрешности с 0,25% до 0,05% σ_C снижается с 0,58% до 0,12%.

Оценка вклада не основных факторов в погрешность рентгеноспектральных измерений

Полная погрешность определяемого содержания элемента является суммой ряда компонентов:

$$\sigma^2(C_i) = \sigma_i^2(C_i) + \sigma_{cm}^2(C_i) + \sigma_{am}^2(C_i) + \sigma_{mm}^2(C_i) + \sum_j \sigma_{js}^2(C_i) = \left[\sigma(I_i) \cdot \frac{\partial I_i}{\partial c_i} \right]^2,$$

где $\sigma_i^2, \sigma_{cm}^2, \sigma_{am}^2, \sigma_{mm}^2, \sigma_{js}^2$ погрешности градуировки, статистики счета импульсов, аппаратуры, пробоподготовки, влияния других факторов. Эти компоненты могут быть выражены соотношениями:

$$\sigma_{cm}(I_i) = \sqrt{I_i/T}, \quad \sigma_{am}(I_i) = A_0 I_i, \quad \sigma_{mm}(I_i) = A_{mm} I_i, \quad \sigma_{js}(I_i) = [k_y J_{ic} + k'_y J_{if} + \alpha_j (\partial I_i / \partial c_j) D_j]^2.$$

Здесь A_0 - основная аппаратурная погрешность, A_{mm} - относительная среднеквадратическая погрешность пробоподготовки, I_{ic} и I_{if} - интенсивности сигнала и фона в канале элемента i , k_y и k'_y - коэффициенты влияния на сигнал и фон канала i , α_j - коэффициент наложения излучения элемента j на аналитическую линию элемента i , D_j - дисперсия фактора j .

Эта методика оценки ожидаемой погрешности была опробована на примере определения содержаний кремния 0,8%, марганца 1,0% и никеля 9,0% в образце легированной стали на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-18 при экспозиции 40 с. Результаты расчета ожидаемой погрешности позволяют выявить наиболее критические факторы, определяющие качество анализа, и наметить пути повышения его точности. Например, для снижения погрешности определения кремния, кроме учета

влияния хрома и никеля, необходимо увеличение экспозиции; при определении марганца требуется учет всех межэлементных влияний и наложения линии $\text{CrK}\alpha$, для никеля наиболее критическими факторами являются влияние хрома и качество пробоподготовки.

3. УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ РФА НА ОСНОВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЛИЯНИЯ

Важнейшей и наиболее ответственной операцией, обеспечивающей правильность результатов РФА, как и любого другого аналитического метода, является разработка методики анализа. С целью унификации и снижения трудоемкости разработки методик РСА еще в 1974 г. Смагунова и др.⁴ предложили системный подход к разработке аналитических методик, пригодный для широкого круга промышленных и природных материалов и включающий последовательное выполнение определенных этапов. К основным этапам, предусмотренным системным подходом, относятся исследование анализируемого продукта, разработка способа подготовки проб к анализу, выбор уравнений связи и контроль метрологических параметров. Широкое распространение в последние годы уравнений связи, использующих теоретические коэффициенты, потребовало дальнейшего развития системного подхода при выборе конкретных видов уравнений связи.

Разработка способа построения уравнений связи на основе оценки ожидаемого максимального отклонения

При анализе материалов с широким диапазоном изменения содержаний определяемых элементов целесообразно использовать способ РФА с раздельным учётом поглощения и избирательного возбуждения. Использование в качестве критерия минимального значения $\Delta_{ir}^k = \frac{\Delta_i^k}{C_i}$ (относительного допустимого расхождения), соответствующего максимальному содержанию определяемого элемента, обеспечивает необходимую точность для всего диапазона содержаний.

Практическое применение уравнений способа теоретических поправок делает актуальным вопрос о выборе минимального числа членов, необходимого и достаточного для обеспечения требуемой точности анализа.

Необходимость использования коэффициентов ω'_{jk} в конкретном теоретическом

⁴ Смагунова А.Н., Лосев Н.Ф., Ревенко А.Г., Межевич А.Н. Обобщенная схема разработки методики рентгеноспектрального анализа // Заводская лаборатория. 1974. Т.40, №12. С. 1461-1465.

уравнении связи определяется неравенством:

$$\frac{\Delta_{ir}^g (1 + \sum C_j^{\max} B_j^i)}{C_j^{\max} B_j^i + \Delta_{ir}^g (1 + \sum C_j^{\max} B_j^i)} \geq \sum |\omega'_{jk} \Delta C_k|^{\max}.$$

Элементы k , для которых нарушается неравенство, необходимо учитывать.

При выборе конкретного вида уравнения связи суммируют по k все члены $|\omega'_{jk} \Delta C_k|^{\max}$, начиная с минимального; если на очередном этапе суммирования нарушается неравенство, то данный элемент k и все последующие необходимо учитывать в уравнении. Если неравенство выполняется при суммировании по всем k от 1 до m , то для данного j члены с коэффициентами ω'_{jk} отсутствуют.

Неравенства:

$$\left(\frac{I_i}{I_{in}}\right)^{n_i} (1 + \Delta_{ir}^g) - 1 \geq \sum_{j>i} C_j^{\max} B_j^i \quad \text{и} \quad \left(\frac{I_i}{I_{in}}\right)^{n_i} (1 + \Delta_{ir}^g) - 1 \leq \sum_{j>i} C_j^{\max} B_j^i$$

позволяют определить элементы j , избирательное возбуждение которых следует учитывать.

Естественно, при использовании этих неравенств, следует контролировать выполнение ограничения $\sum C_j^{\max} + C_i \leq 100\%$.

Как правило, необходимо учитывать не более одного избирательного возбуждающего элемента j . В этом случае:

$$I_i = I_{in} \left(1 + \sum_{j \neq j_i} J'_{oj} + J'_{oj_i} \right) = \left[I_{in} \left(1 + \sum_{j \neq j_i} J'_{oj} \right) \right] \left[1 + \frac{J'_{oj_i}}{1 + \sum_{j \neq j_i} J'_{oj}} \right];$$

$$I_i = I_{in} (1 + J'_{oj_i}).$$

Для проверки необходимости учёта поглощения матрицей флуоресцентного излучения используется неравенство:

$$\frac{\Delta_{ir}^g}{1 + \Delta_{ir}^g} \geq \sum k_y \Delta C_j^{\max}.$$

Предложенные неравенства позволяют построить теоретические уравнения связи (для традиционного способа и для способа с отдельным учётом влияющих факторов), достаточные для получения регламентированного значения допустимых отклонений.

Этот подход был использован нами при разработке и реализации методик рентгенофлуоресцентного анализа сталей на спектрометрах СРМ-18 и СРМ-25(27). Был

предложен вариант учета избирательного возбуждения аналитической линии $\text{CrK}\alpha$ флуоресцентным излучением $\text{FeK}\alpha(\beta)$ в записи уравнения связи в форме традиционного способа теоретических поправок:

$$C_{Cr} = \frac{(a_0 + a_{Cr} I_{Cr}) \times \left[1 - \sum k_{Crj} \times (C_j - C_j^{st}) \right]}{1 + B_{Fe}^{Cr} \times C_{Fe} \left[1 - \sum \omega_{Fek}^{Cr} \times (C_k - C_k^{st}) \right]} =$$

$$= \frac{(a_0 + a_{Cr} I_{Cr}) \times \left[1 - \sum k_{Crj} \times (C_j - C_j^{st}) \right]}{1 + J_{Fe}^{Cr}} \times \frac{1 - J_{Fe}^{Cr}}{1 - J_{Fe}^{Cr}}$$

Пренебрегая величиной $(J_{Fe}^{Cr})^2$, значение которой для сталей не превышает 0.11, и, учитывая пропорциональность I_{Fe} и J_{Fe}^{Cr} , получаем:

$$C_{Cr} = (a_0 + a_{Cr} I_{Cr} + a_{CrFe} I_{Cr} I_{Fe}) \times \left[1 - \sum k_{Crj} \times (C_j - C_j^{st}) \right].$$

Коэффициенты влияния k_{ij} в этом уравнении соответствуют коэффициентам для уравнения с учетом избирательного возбуждения. Применение этого уравнения позволило получить при определении хрома в углеродистых и высоколегированных сталях в диапазоне содержаний от 0.1% до 26% СКО градуировочной характеристики 0.05%; для традиционного уравнения способа теоретических поправок для сталей с диапазоном содержаний хрома от 6% до 26% эта величина составила 0.11%.

Разработка способа построения уравнений связи на основе оценки ожидаемой погрешности анализа

Оценку величин межэлементных влияний, которые необходимо учитывать в уравнениях связи, можно проводить по формулам для расчета ожидаемой погрешности анализа по линейной градуировочной зависимости σ_{10}^5 :

$$\sigma_{10} I = C_i \sum K_{ij}^2 D_j \quad \text{или} \quad \sigma_{10} II = \bar{C}_i \sqrt{\sum K_{ij}^2 D_j (1 - r_{ij}^2)}$$

При отсутствии корреляций между концентрациями элементов формулы дают хорошее совпадение с экспериментом, но для массивов проб с сильными корреляционными связями между концентрациями влияющих элементов расчетная погрешность линейного графика может в несколько раз отличаться от экспериментальной. Предложен способ расчета ожидаемой погрешности с учетом корреляционных связей между влияющими элементами, который может быть выполнен по более сложной формуле:

⁵ Плотников Р.И., Смагунова А.Н., Ревенко А.Г. Сопоставление различных способов оценки взаимного влияния элементов в рентгеноспектральном анализе // Заводская лаборатория. 1974. Т.40, №6. С. 671-673.

$$\sigma_{i0}III = \bar{C}_i \left\{ \sum K_{ij}^2 D_j (1-r_{ij}^2) + 2 \left[r_{12} K_{i1} K_{i2} \sqrt{D_1 D_2 (1-r_{i1}^2)(1-r_{i2}^2)} + r_{13} K_{i1} K_{i3} \sqrt{D_1 D_3 (1-r_{i1}^2)(1-r_{i3}^2)} + \dots \right. \right. \\ \left. \left. + r_{23} K_{i2} K_{i3} \sqrt{D_2 D_3 (1-r_{i2}^2)(1-r_{i3}^2)} + \dots + r_{n-1n} K_{i(n-1)} K_{in} \sqrt{D_{n-1} D_n (1-r_{i(n-1)}^2)(1-r_{in}^2)} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Преимущество оценок ожидаемой погрешности по формуле для $\sigma_{i0}III$ по сравнению с формулой для $\sigma_{i0}II$ можно продемонстрировать на примере определения меди и цинка в двух массивах образцов медно-цинковых сплавов, содержащих элементы Cu, Zn, Mn и Fe с сильно выраженными корреляционными связями. Для обоих массивов были рассчитаны ожидаемые погрешности с учетом влияний и погрешности линейного градуировочного графика. Результаты расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты расчёта ожидаемых погрешностей $\sigma_{i0}II$ и $\sigma_{i0}III$ для Cu и Zn. Сравнение с погрешностью линейного графика $\sigma_{x_{i-2}}$.

Погрешность	Массив 1		Массив 2	
	Cu	Zn	Cu	Zn
$\sigma_{i0}II$	3.2	4.1	3.2	5.4
$\sigma_{i0}III$	4.6	5.6	0.33	0.65
$\sigma_{x_{i-2}}$	5.4	5.6	0.55	0.78

В массиве 1 $r_{MnFe} = r_{FeMn} \approx 1$, в массиве 2 $r_{MnFe} = r_{FeMn} \approx -1$. Эти элементы (Mn и Fe) оказывают сильное поглощающее действие на излучение аналитических линий меди и цинка. Расчёт ожидаемых погрешностей $\sigma_{i0}II$ и $\sigma_{i0}III$ в для Cu и Zn дал разные результаты для обоих массивов: непосредственно рассчитанная погрешность линейного графика $\sigma_{x_{i-2}}$ совпадает с $\sigma_{i0}III$. Некоторое расхождение для Cu обусловлено тем, что заложенная в формулу $\sigma_{i0}III$ модель не учитывает наличие избирательного возбуждения аналитической линии CuK α флуоресцентной линией цинка ZnK β .

Используя выражение для $\sigma_{i0}I$ в рамках модели (1), можно оценить максимально возможное отклонение отдельной пробы от истинного значения при расчёте без коррекций на взаимное влияние по линейному графику

$$\varepsilon_i = C_i'' \left(\sum |K_{ij} \Delta_j| \right), \text{ где } \Delta_j = \max \{ C_j - C_j'' \}.$$

Выбор уравнения связи при использовании теоретических коэффициентов влияния сводится к определению минимального числа влияющих элементов, при учёте которых максимально возможное отклонение ε_i не превосходит допустимого отклонения $\Delta_{i, \text{доп}}$. Для этого определяются элементы j , вклад которых не приводит к превышению допуска; суммируются по j члены $|K_{ij} \Delta_j|$, начиная с минимального по величине. Все i

суммируемые члены не значимы, если

$$\sum_{j=1}^l |K_{ij} \Delta_j| \leq \frac{\Delta_i^{don}}{C_i^{st}}.$$

Остальные $m-l$ элементы определяют вид уравнения связи для i -ого элемента. Учет влияния $m-l$ элементов не всегда может быть реализован при анализе: количество $m-l$ элементов может быть велико при малом количестве градуировочных образцов; может потребоваться измерение интенсивностей (и, следовательно, градуировка) для элементов, определяемых с большой погрешностью, или не определяемых рентгенофлуоресцентным методом. Простой прием позволяет обойти эти трудности. В выражении $\sum |K_{ij} \Delta_j|$ величины K_{ij} могут быть переменными - рассчитанными относительно разных основ-наполнителей n . Действительно, если K_{ij} были рассчитаны при наполнителе $n1$ (K_{ij}^{n1}), то

$$K_{ij}^{n2} = K_{ij}^{n1} - K_{jn2}^{n1}.$$

Эффективность такой замены была продемонстрирована при определении железа в аглорудах трех месторождений по единому графику. Для учета межэлементных влияний был применен способ теоретических поправок. В этих рудах потери при прокаливании (ППП) составляли величину от 0 до 15%, и не учет влияния ППП ($K_{FeII} \Delta_{ППП}$) вносил погрешность в определение железа: величина $\varepsilon_{Fe} = C_{Fe}^{st} (K_{FeII} \Delta_{ППП})$ доходила до 0,8%_{абс}. Чтобы избежать прямого определения ППП, связанного с потерей экспрессности, ППП принимается за наполнитель; при этом коэффициенты $K_{,ППП}$ для всех аналитических линий будут равны нулю.

Экспериментальная проверка способа проводилась на стандартных образцах предприятия (СОПах) аглоруд Лебединского, Стойлинского и Криворожского месторождений. СКО градуировочной зависимости для $Fe_{общ}$ при коррекции способом теоретических поправок с ППП в качестве наполнителя составила 0,25%; СКО градуировочной зависимости по линейному графику (без коррекций) составила 0,9%.

Изложенный подход к выбору оптимальных форм уравнений связи может быть применен и для динамических и/или регрессионных уравнений связи. Действительно, используя преобразование $a_y = \frac{K_y}{1 + \sum K_y C_j^{st}}$, теоретическое уравнение связи можно записать в форме динамического уравнения:

$$C_i = a_0 + a_1 I_i + I_i \sum a_j C_j$$

или регрессионного:

$$C_i = a_0 + a_i I_i + I_i \sum a_{ij} I_j.$$

Вид уравнения связи для этих способов можно предсказать, воспользовавшись формулой для $\sigma_{i0} II$. Неравенство:

$$\sum_{j=1}^l K_{ij}^2 D_j (1 - r_{ij}^2) \leq \left(\frac{\sigma_i^{дан}}{C_i} \right)^2$$

определяет $m-l$ значимых членов динамического и регрессионного уравнений.

Выбор "основы" применим также и в этом случае.

Возможность применения этого способа для выбора форм регрессионных уравнений связи была опробована на массиве марганцевых бронз.

Для меди было получено уравнение:

$$C_{Cu} = a_0 + \frac{a_1}{(62)} I_{Cu} + \frac{a_2}{(25)} I_{Cu} \times I_{Mn} + \frac{a_3}{(19)} I_{Cu} \times I_{Fe} + \frac{a_4}{(16)} I_{Cu} \times I_{Al} \quad (\sigma_a = 0,15\%)$$

В скобках приведены значимости коэффициентов уравнения (отношение численного значения коэффициента к погрешности его расчета) и СКО градуировочного уравнения (σ_a). Для этого же массива было получено уравнение с использованием алгоритма включения:

$$C_{Cu} = a_0 + \frac{a_1}{(5)} I_{Cu} + \frac{a_2}{(22)} I_{Mn} + \frac{a_3}{(16)} I_{Fe} + \frac{a_4}{(13)} I_{Cu} \times I_{Al} \quad (\sigma_a = 0,17\%)$$

Оба способа выбора уравнений связи дают эквивалентные результаты. Предлагаемый способ предпочтительней, когда нет данных (экспериментальных или теоретических) для использования статистических методов выбора уравнений связи.

Исследование эффектов снижения межэлементных влияний при использовании отношения интенсивностей аналитических линий в качестве градуировочной характеристики

Наиболее эффективно использовать отношение интенсивностей аналитических линий определяемых элементов к интенсивностям линий основных компонентов анализируемого материала, причем длины волн этих линий должны быть достаточно близки друг к другу. В развитии этого подхода в настоящей работе рассматривается опыт применения отношений интенсивностей аналитических линий с использованием теоретических коэффициентов влияния при определении хрома в углеродистых и высоколегированных сталях. В качестве аналитического сигнала использовали отношение интенсивности линии $CrK\alpha$ к линии $FeK\beta$. Экспериментальные исследования проводили на портативном вакуумном кристалл-дифракционном рентгеновском спектро-

метре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»; использовали рентгеновскую трубку БХВ-17 (Pd) с толщиной бериллиевого окна 0,145 мм при анодном напряжении 40кВ. Измеряли ГСО РГ24-РГ31 (производство ИСО, г. Екатеринбург; углеродистые и легированные стали; диапазон изменения содержаний хрома от 0,0016% до 3,06%, абсолютная погрешность аттестованных содержаний хрома при доверительной вероятности 0,95 составляет в зависимости от содержаний от 0,00016% до 0,02%). При построении линейной градуировочной зависимости для линии $\text{CrK}\alpha$ СКО ($\sigma_{\text{гр}}$) составила 0,045%; использование способа теоретических поправок позволяет снизить эту величину до 0,013%. При использовании в качестве аналитической характеристики отношение $I_{\text{CrK}\alpha} \cdot I_{\text{FeK}\beta}$ СКО линейной градуировочной зависимости снижается до величины 0,002%, соответствующей статистической погрешности измерений; дополнительного учета взаимных влияний элементов не требуется.

Объяснить снижение $\sigma_{\text{гр}}$ при использовании отношения интенсивностей можно, если рассмотреть численные значения теоретических коэффициентов влияния K_{Cr_i} и

$$K_{\frac{\text{Cr}_i}{\text{Fe}^j}}, \text{ вычисленные для линии } I_{\text{CrK}\alpha} \text{ и для аналитической характеристики } I_{\text{CrK}\alpha} \cdot I_{\text{FeK}\beta}.$$

При переходе от интенсивностей линий к их отношениям численные значения теоретических коэффициентов влияния элементов, максимально влияющих на результаты определения хрома (титана, вольфрама и молибдена), снижались в 5, 10 и 10 раз соответственно, и СКО градуировочного уравнения снижается практически до уровня статистической погрешности счета импульсов. Численные значения теоретических коэффициентов влияния приведены ниже.

Теоретические коэффициенты влияния	Влияющий элемент		
	Ti	Mo	W
$K_{\text{Cr}_i}, \%$	-3.11	-2.29	-2.46
$K_{\frac{\text{Cr}_i}{\text{Fe}^j}}, \%$	-0.65	-0.29	-0.27

Другой пример целесообразности использования отношения интенсивностей можно продемонстрировать при выборе уравнения связи для определения меди в латунях. Известно, что на линию $\text{CuK}\alpha(\beta)$ сильное поглощающее действие оказывают элементы Fe, Mn, Sn, Pb; такое же влияние эти элементы оказывают на линию $\text{ZnK}\alpha(\beta)$. Ожидается, что отношение интенсивностей аналитических линий $I_{\text{CuK}\beta} \cdot I_{\text{ZnK}\alpha}$ будет

меньше зависеть от влияния этих элементов. Действительно, расчет теоретических интенсивностей образцов с одинаковым содержанием меди и цинка, в которых меняется только содержания легирующих элементов (Fe, Mn, Sn, Pb, а также Ni, Al, Si, Sb), показал, что изменение аналитической характеристики $I_{CuK\beta} / I_{ZnK\alpha}$ в этих образцах в 25 раз меньше, чем изменение интенсивности линий $CuK\alpha(\beta)$.

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОЛОГИИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА, ОСНОВАННОЙ НА СПОСОБЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОПРАВОК С РАЗДЕЛЬНЫМ УЧЕТОМ ВЛИЯЮЩИХ ФАКТОРОВ, В ПРОГРАММНОМ И МЕТОДИЧЕСКОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ

В программном обеспечении многоканальных рентгеновских спектрометров СРМ-18, СРМ-25, СРМ-27 была использована формула с раздельным учетом матричного поглощения, избирательного возбуждения и полихроматичности первичного возбуждения, что позволяло учитывать особенности решаемых задач на конкретном типе рентгеновского спектрометра. Эмпирические коэффициенты полиномиальной части формулы позволяют учесть приборные факторы (чувствительность, фон, наложение спектральных линий, нелинейность счетной характеристики), а также возможную неадекватности модели, связанную, например, с гетерогенностью исследуемого материала. Это позволило обеспечить проведение анализа всех типов сплавов на основе железа по единой методике, а также решить аналитические задачи аглодоменного производства и анализа шлаков доменного и сталеплавильного производств. Для сканирующих рентгеновских спектрометров серии СПАРК и серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» было использовано комбинированное уравнение, позволяющее реализовать способ множественной регрессии, способ стандарта-фона, отношения интенсивностей и способ теоретических поправок, который позволяет раздельно учитывать матричное поглощение и избирательное возбуждение.

Для корректировки просчетов счетно-регистрающего тракта используется модель продленного мертвого времени. Зависимость скорости счета, измеренной на выходе прибора J_m от истинной скорости счета J_r , выражается соотношением:

$$J_m = J_r e^{-J_r \tau}$$

Максимальная допустимая скорость счета определяется как $J_{max} = 0,3/\tau$.

Корректировка дрейфа обычно проводится с использованием одного контрольного (реперного) образца; это оправдано, если интенсивности аналитических линий изменяются незначительно и подразумевается, что при постоянной фоновой составляющей (или её отсутствии) с течением времени изменяется только светосила прибо-

ра. В действительности с течением времени обе эти составляющие изменяются и, следовательно, для учета дрейфа необходимо контролировать оба этих параметра. Для учета дрейфа используется корректировка по двум контрольным образцам⁶:

$$I = R \frac{1 - R_0}{1 - R_i} + \frac{R_0 - R_i}{1 - R_i},$$

$$\text{где } R = \frac{J}{J_i^{p_2}}; R_0 = \frac{J_0^{p_1}}{J_0^{p_2}}; R_i = \frac{J_i^{p_1}}{J_i^{p_2}};$$

J – измеренная в режимах градуировки или анализа скорость счета образца;

$J_0^{p_1}; J_0^{p_2}$ – опорные интенсивности двух (пары) КО, измеренные до начала градуировки в момент времени t_0 ;

$J_i^{p_1}; J_i^{p_2}$ – опорные интенсивности двух (пары) КО, измеренные в момент времени t .

Проверку эффективности использования учета дрейфа по двум контрольным образцам проводили путем исследования возможности переноса градуировочных характеристик с одного спектрометра на другой. Подобная задача может возникать в аналитических лабораториях, где имеется несколько однотипных спектрометров для решения одинаковых аналитических задач и в приборостроительных фирмах, для которых необходимо выпускать партии спектрометров, отградуированных под аналитические задачи.

Измерения проводили на трех спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС-G»: №431 (анод Ag), №1046 (анод Mo), №510 (анод Mo), выпущенных в разные годы. В них использовались рентгеновские трубки с разными анодами. Вследствие этого спектрометры значительно отличались по аналитическим характеристикам. Отношения скоростей счета на аналитических линиях для этих КО, характеризующие изменения фона и чувствительности, изменяются от 0,31 до 8,09.

Градуировку выполняли на спектрометре №431 по аттестованной МВИ углеродистых сталей; полученные градуировочные коэффициенты и КО использовали для определения содержаний в ГСО РГ24-РГ31 на двух других спектрометрах. Из среднего значения измеренных содержаний для каждого прибора вычитали аттестованное значение содержания элемента в ГСО и эту величину сравнивали с пределом возможных значений погрешности результатов анализа Δ по ГОСТу 28033-89 (Рентгенофлуоресцентный анализ сталей). Воспроизводимость результатов измерений состава ГСО оп-

⁶ Горский Ю.И., Плотников Р.И. Статистическая погрешность корректировки интенсивностей в рентгеноспектральном анализе при учете аппаратного дрейфа по контрольным образцам // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1981. Вып. 25. С. 202-204.

ределяли как разность результатов анализа на разных спектрометрах; эту величину сравнивали с допустимым расхождением результатов первичного и повторного анализов d_B по ГОСТу 28033-89. Обработка результатов анализа углеродистых сталей на разных спектрометрах при использовании градуировки на одном из спектрометров показала эффективность применения корректировки дрейфа (значительное изменение аналитических характеристик спектрометров) по двум контрольным образцам и возможность использования градуировочных характеристик эталонного спектрометра для проведения анализа на других спектрометрах. Сравнение результатов анализа ГСО РГ30 для элементов Cr и Mn на спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №431 (анод Ag) и «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №510 (анод Mo) приведено в таблице 4.

Таблица 4.

Сравнение результатов анализа ГСО РГ30 на спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №431 (анод Ag) и «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №510 (анод Mo).

Аналит	$C_{рез-ан431}$	$C_{рез-ан510}$	$C_{атт}$	$\Delta C_{431-510}$	d_B ГОСТ	$\Delta_{510-C_{атт}}$	Δ ГОСТ
Cr	3.113	3.078	3.06	0.036	0.1	0.018	0.08
Mn	0.358	0.364	0.357	-0.006	0.025	0.007	0.02

Комбинированные уравнения связи при рентгенофлуоресцентном определении основных породообразующих компонентов природных материалов

Для определения содержаний основных породообразующих компонентов железо-марганцевых конкреций (ЖМК) использовался вакуумный кристалл-дифракционный рентгеновский спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV».

Интервалы определяемых содержаний для основных породообразующих компонентов в пробах ЖМК восточной и северной части Финского залива составляют (в %): Na_2O -1,5-2; MgO -1-2,5; Al_2O_3 -3-6,5; SiO_2 -10-25; P_2O_5 -2-8; K_2O -0,7-2,5; CaO -1-4; TiO_2 -0,1-0,3; MnO -10-40; Fe_2O_3 -11-55. Пробы на рентгенофлуоресцентный анализ поступают в виде порошка с крупностью зерен ≈ 70 -100 мкм. Часть пробы массой 10 г дополнительно измельчают в лабораторном дисковом истирателе ЛДИ-65 до крупности зерен порядка 5-20 мкм. В пресс-форме $\varnothing 20$ мм прессуют фигурным пуансоном кювету из борной кислоты на прессе ПГР-10 с усилием 2 т. Затем в кювету из борной кислоты насыпают измельченную пробу и прессуют с усилием 7-8 т.

Для построения градуировочных характеристик использовали комплекты Государственных стандартных образцов (ГСО) состава пелагических осадочных отложений, основных горных пород, концентратов марганцево-рудных, руды железной, шлака конверторного, пылевывосов электросталеплавильного и мартеновского производства

(всего 14 образцов). Диапазон содержаний компонентов в ГСО значительно шире, чем в исследуемых ЖМК (для оксидов фосфора, марганца и железа в 2-3 раза). Содержания компонентов в исследуемых ЖМК находились в середине диапазона содержаний градуировочных образцов.

Программное обеспечение спектрометра позволяет вводить коррекцию в измеренные интенсивности на мертвое время счетного тракта, вычитать фон, учитывать наложение спектральных линий и вводить коррекции на межэлементные влияния по способам стандарта-фона, множественной регрессии и способу теоретических поправок. При разработке методики анализа наибольшее внимание было уделено определению содержаний P_2O_5 , MnO и Fe_2O_3 ; для этих компонентов применялись частные виды основной расчетной формулы:

$$C_{P_2O_5} = a_0 + a_P * I(P) + a_{P/nc} * I(P) / I(ncCu)$$

$$C_{MnO} = \{a_{Mn} * I(Mn) + a_{Mn/nc} * I(Mn) / I(ncPd)\} * K_{MnO}$$

$$K_{MnO} = 1 - 10^{-2} \{-0,55(C_{SiO_2} - 15) - 4,3(C_{TiO_2} - 2) + 0,15(C_{Fe_2O_3} - 25)\}$$

$$C_{Fe_2O_3} = \{a_{Fe} * I(Fe) - a_{Fe/Fe} * I(Fe) * I(Fe) + a_{Fe/Mn} * I(Fe) / I(Mn)\} * K_{Fe_2O_3}$$

$$K_{Fe_2O_3} = 1 - 10^{-2} \{(C_{SiO_2} - 15) + 0,2(C_{CaO} - 2) - 1,4(C_{TiO_2} - 2)\}$$

СКО градуировочного уравнения $\sigma_{гр}$ для этих компонентов составила соответственно 0,15%, 0,18% и 0,09%. Примеры градуировочных характеристик для определения содержаний оксидов марганца и железа приведены на рисунках 1 и 2. На графиках светлые точки – ГСО, используемые для построения градуировочной характеристики, темные точки – контрольные пробы ЖМК.

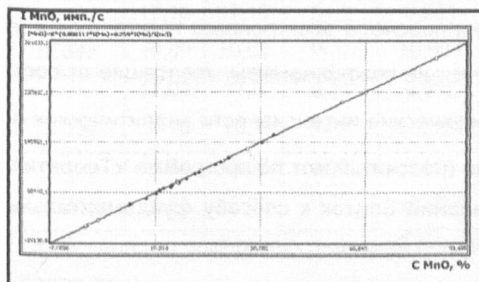


Рис. 1. Градуировочная характеристика для определения содержаний оксидов марганца.

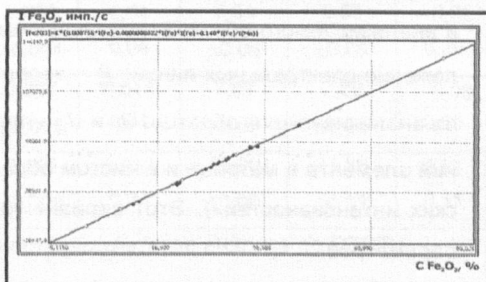


Рис. 2. Градуировочная характеристика для определения содержаний оксидов железа.

Проверку точности методики проводили по контрольным пробам ЖМК с многократными химическими и рентгеновскими (аттестованная МВИ на спектрометре ARL-9800) анализами. Границы погрешности измерений ($\pm \Delta$) и нормативы оперативного контроля ($d_{сх}$, $d_{в}$) точности измерений массовой доли Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , MnO ,

Fe_2O_3 соответствуют указанным в ОСТ 41-08-205-99 «Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация и утверждение (Приложение Ж)» и относятся к III-й категории точности, массовой доли Na_2O , MgO и TiO_2 - к IV-й категории точности.

Усовершенствование способа анализа с использованием абсорбционных факторов

Простейшим путем повышения точности анализа с использованием абсорбционных факторов является принятие P_i , линейно зависящими от состава анализируемого образца. При этом расчет содержаний выполняется решением системы уравнений вида:

$$C_i^{(n+1)} = \frac{I_i P_i^{(n+1)}}{I_{i0} - I_i (1 - P_i^{(n+1)})} \quad \text{и} \quad P_i^{(n+1)} = P_i^{(n)} \left[1 - \sum L_{jk} (C_k^{(n)} - C_{k0}) \right].$$

В приведенной системе уравнений i - символ определяемого элемента, k - прочих элементов и C_{k0} - содержание элемента k в гипотетическом стандартном образце, для которого рассчитаны коэффициенты L_{jk} . Этот способ анализа был реализован на рентгеновских спектрометрах СПАРК-1М и СПАРК-1-2М.

При реализации способа анализа с использованием абсорбционных факторов на спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» были использованы уравнения вида:

$$C_i^{(n+1)} = P_i^{(n)} I_i (I_{i0} - I_i + P_i^{(n)} I_i) \quad P_i^{(n+1)} = C_i^{(n)} (J_{i0} - J_i) / J_i (1 - C_i^{(n)}),$$

где I_{i0} и I_i - экспериментальные скорости счёта аналитических линий чистого элемента и анализируемого образца, исправленные на просчеты электронного тракта, фон и наложение спектральных линий; P_i - теоретические коэффициенты, зависящие от состава анализируемого образца; J_i и J_{i0} - теоретические интенсивности аналитических линий элемента в матрице и в чистом образце (рассчитывают по программе «Теоретических интенсивностей»). Этот вариант уравнений близок к способу фундаментальных параметров.

Процедура градуировки общая для всех типов сплавов: измеряют скорости счёта аналитических линий в градуировочных образцах (ГО – чистые элементы) и в контрольном образце (КО). В результате измерений получают интенсивности аналитических линий элементов в чистых образцах и интенсивности аналитических линий элементов в КО. По формуле:

$$R_j(KO) = I_j(KO) I_{i0}$$

вычисляют отношения. Используя эту формулу в анализе можно восстановить скорости счета аналитических линий элементов в чистых образцах и учесть дрейф.

Для каждого типа сплава вводят стандарт и содержания элементов (гипотетический образец для расчета нулевого приближения P_i) и задают диапазоны изменения относительных интенсивностей аналитических линий основных элементов в каждом типе сплава для автоматической идентификации типа сплава. Для проверки способа проводили анализ ГСО чугунов, углеродистых, легированных и быстрорежущих сталей, никелевых сплавов, латуней, бронз (алюминиевых и оловянных), алюминиевых сплавов. По всем группам сплавов были получены удовлетворительные результаты. Пример результатов определения содержаний хрома, молибдена и никеля в ГСО легированных сталей приведен в таблице 5.

Таблица 5.

Результаты определения содержаний Cr, Mo и Ni в ГСО легированных сталей.

Образец, ГСО	СПЕКТРОСКОП МАКС-GV						СПЕКТРОСКОП МАКС-G		
	ХРОМ			МОЛИБДЕН			НИКЕЛЬ		
	$C_{расч.}$ %	$C_{атт.}$ %	$\frac{\Delta C, \%}{\Delta^*, \%}$	$C_{расч.}$ %	$C_{атт.}$ %	$\frac{\Delta C, \%}{\Delta^*, \%}$	$C_{расч.}$ %	$C_{атт.}$ %	$\frac{\Delta C, \%}{\Delta^*, \%}$
ЛГ32в	20,33 $\pm 0,12$	20,5 $\pm 0,1$	$\frac{-0,17}{0,45}$	0,127 $\pm 0,002$	(0,1)**	$\frac{0,027}{0,03}$	7,00 $\pm 0,05$	6,97 $\pm 0,06$	$\frac{0,03}{0,20}$
ЛГ33в	16,25 $\pm 0,09$	16,26 $\pm 0,05$	$\frac{-0,01}{0,35}$	0,0088 $\pm 0,0011$	0,006 $\pm 0,001$	$\frac{0,0028}{-***}$	10,64 $\pm 0,06$	10,56 $\pm 0,05$	$\frac{0,08}{0,35}$
ЛГ34в	17,18 $\pm 0,09$	17,16 $\pm 0,05$	$\frac{0,02}{0,35}$	0,261 $\pm 0,004$	0,251 $\pm 0,004$	$\frac{0,01}{0,04}$	9,54 $\pm 0,06$	9,56 $\pm 0,05$	$\frac{-0,02}{0,20}$
ЛГ35в	17,93 $\pm 0,10$	17,9 $\pm 0,1$	$\frac{0,03}{0,35}$	0,312 $\pm 0,004$	0,297 $\pm 0,005$	$\frac{0,015}{0,04}$	7,81 $\pm 0,05$	7,89 $\pm 0,06$	$\frac{-0,08}{0,20}$
ЛГ36в	14,94 $\pm 0,08$	14,87 $\pm 0,03$	$\frac{0,07}{0,35}$	0,128 $\pm 0,003$	0,116 $\pm 0,003$	$\frac{0,012}{0,03}$	12,00 $\pm 0,06$	11,88 $\pm 0,03$	$\frac{0,12}{0,35}$

* Δ , % - предел возможных значений погрешности результатов анализа по ГОСТу 28033-89.

** - ориентировочно; *** - не нормировано.

Методическое обеспечение количественного рентгенофлуоресцентного анализа было апробировано при разработке и внедрении методик трех типов:

- простейшие методики анализа в основном разрабатывались с целью определить метрологические параметры анализа, достигаемые на отечественных рентгенов-

ских спектрометрах. К таким работам можно отнести: определение фосфора и серы в сталях (КРФ-1Б на СМП), определение элементного состава продуктов аглодоменного производства (ФРК-2 ССГОК, СРМ-18 Череповец), определение элементного состава низколегированных сталей (ФРК-12 ЧелМЗ). Эти работы были реализованы на приборах, не имеющих связи с ЭВМ;

- методики анализа (магнитных сплавов, сталей, чугунов, продуктов аглодоменного производства), реализованные на многоканальных спектрометрах, управляемых ЭВМ (СРМ-18, СРМ-20, СРМ-25, СРМ-27). При разработках этих методик ставилась цель достижения высокой точности анализа за счет учета межэлементных влияний разными способами анализа (множественной регрессии, линейной или нелинейной относительно коэффициентов, способом динамических уравнений и способом теоретических поправок). В ходе этих исследований была разработана и методология способа теоретических поправок с отдельным учетом влияющих факторов. Эти методики разрабатывали для гомогенных материалов металлургических и машиностроительных предприятий. Они были внедрены, в том числе и на таких крупных предприятиях как: ПО «Магнит» (г. Новочеркасск), НПО «Тулачермет», ЧМК (г. Челябинск), НЛМК (г. Липецк), КМЗ (г. Кривой Рог), завод «Большевик» (г. Ленинград), ЮУКЗ (г. Кувандык). Методики имели внутривзаводскую аттестацию. Комплекс спектрометр/ЭВМ был включен в автоматизированные системы управления: АСУ ТП «Шихтовка плавки» (ПО «Магнит», г. Новочеркасск), АСУ «Доменная печь №6» (НЛМК, г. Липецк), АСА ХП (по ходу плавки, ЧМК, г. Челябинск. Участники этой работы были награждены медалями ВДНХ). С 1982 г. результаты работы (программное и методическое обеспечение спектрометров СРМ-18 и СРМ-25) в ЛНПО «Буревестник» использовались для экспортных (лицензионных) поставок; методики внедрены на многих машиностроительных и химических предприятиях Румынии;

- 9 методик выполнения измерений (МВИ) для сканирующих рентгеновских спектрометров были аттестованы в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96:

1. МВИ вод на спектрометре СПАРК-1М для определения V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi аттестована УНИИМ. Методика была включена в Госреестр методик количественного химического анализа (КХА) и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для целей государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф 14.1.43-96).
2. МВИ почв, донных отложений и горных пород на спектрометре СПАРК-1М для определения Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ba, Pb аттестована ВНИИМС. Методика была включена в Госреестр методик КХА и оценки состоя-

ния объектов окружающей среды, допущенных для целей государственного экологического контроля и мониторинга. (ПНД Ф 16.1:2.2:3.12-98).

3. МВИ низколегированных сталей на спектрометре СПАРК-1М для определения Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Nb, Mo, W аттестована ВНИИФТРИ (Свидетельство № 001-98-99).
4. МВИ высоколегированных сталей на спектрометре СПАРК-1М для определения Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W аттестована ВНИИФТРИ (Свидетельство № 001-99-99).
5. МВИ латуней на спектрометре СПАРК-1М для определения Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb аттестована ВНИИФТРИ (Свидетельство № 001-97-99).
6. МВИ углеродистых сталей на спектрометре «Спектроскан-У» для определения Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Nb, Mo, W аттестована ВНИИФТРИ (Свидетельство № 001-109-01).
7. МВИ углеродистых сталей на спектрометре «СПЕКТРОСКАН-МАКС-G» для определения Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Nb, Mo, W аттестована ВНИИФТРИ (Свидетельство № 001-114-03).
8. МВИ углеродистых сталей на спектрометре «СПЕКТРОСКАН-МАКС-GV» для определения Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W аттестована ВНИИМ (Свидетельство № 242/19 - 2004).
9. МВИ массовой доли основных порообразующих компонентов (оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа) в порошковых пробах железомарганцевых конкреций рентгенофлуоресцентным методом аттестована ВНИИМ (Свидетельство № 242/86-2005).

Применение портативного рентгеновского спектрометра для изучения химического сдвига

Малая величина химического сдвига рентгеновских линий, обусловленного валентным состоянием излучающего атома и, как правило, не превышающая 1 эВ, затрудняет его исследование на обычных аналитических рентгеновских спектрометрах.

В настоящей работе разработан способ, позволяющий выполнять измерение химического сдвига на портативных спектрометрах. Измерения химического сдвига линий ряда переходных металлов (Cr, Fe, U) были выполнены на портативном спектрометре СПАРК-1М.

Прибор СПАРК-1М представляет собой автоматический коротковолновой сканирующий рентгеновский спектрометр с кристаллом LiF по Иоганссону с радиусом фо-

кального круга 300 мм, рентгеновской трубкой протрельного типа БХ-7 с анодным напряжением до 45 кВ и мощностью до 10 Вт. Прибор обеспечивает угловое разрешение порядка $6'$ на линии CrK β и воспроизводимость установки на линию $<0.0001^\circ$.

Разработанная программа определения сдвига (расстояния между одноименными линиями двух образцов, имеющих различное валентное состояние элемента) обеспечивает поочередное многократное сканирование линии на каждом из образцов с последующим усреднением и нормированием на сумму интенсивностей и определением разности нормированных линий, имеющей S-образную кривую. В качестве примера на рис.3 приведены результаты измерения химического сдвига линии CrK β при переходе от 3-х к 6-ти валентному хрому.

Количественную оценку сдвига выполняли по приближенной формуле $\Delta = 0.35(A_d/A)H_{1/2}$, полученной при аппроксимации формы линий нормированной функцией Гаусса (A и A_d – амплитуды исходных линий и разностной кривой, $H_{1/2}$ – усредненная полуширина исходных линий). Измеренный сдвиг составил -0.53 эВ, что соответствует литературным данным. Аналогичные результаты были получены также для пар $Fe^{+2} - Fe^{+3}$ (линия FeK β) и $UO_2 - UO_3$ (линия $UL\alpha_1$). При 3-х кратном сканировании с усреднением, шаге сканирования 0.0005 \AA и экспозиции в точке 10 с погрешность определения сдвига составляла $0.03 - 0.05$ эВ.

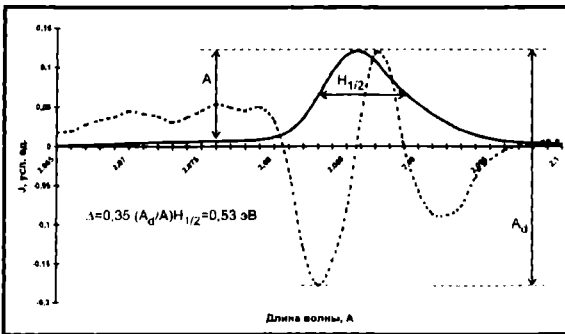


Рис.3 Сравнение рентгеновских спектров Cr_2O_3 и $K_2Cr_2O_7$. Пунктир - разностный спектр ($\times 10$).

Оценка глубины выхода флуоресцентного излучения из проб исследуемых материалов и определение толщин плёнок и покрытий на портативном рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

Для портативного рентгеновского спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» рассмотрена возможность определения толщины пленок. Для одноэлементных фольг толщиной до 10 мкм рассчитаны таблицы зависимости интенсивности флуоресценции характеристических линий элемента от толщины пленки. Для пленок толщиной свыше

10 мкм предложено оценивать толщину пленки по интенсивности аналитической линии элемента подложки, и рассчитаны таблицы зависимости интенсивности аналитической линии элемента подложки (молибдена) от толщины покрытия. Рассмотрен случай дополнительного возбуждения элементом покрытия аналитической линии элемента подложки (цинковое покрытие на стали).

Проведена оценка глубины выхода флуоресцентного излучения для аналитических линий элементов в различных материалах.

Отношение интенсивности аналитической линии i для слоя пробы толщиной d к интенсивности излучения этой линии для насыщенного слоя определяется соотношением:

$$\frac{I_{(d)i}}{I_{(\infty)i}} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{ei}} \tau_{\lambda} I_{\lambda} \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{\mu_{\lambda} + \mu_i}{\sin \varphi + \sin \psi} \right) \rho d \right) \right) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{ei}} \frac{\tau_{\lambda} I_{\lambda}}{\frac{\mu_{\lambda} + \mu_i}{\sin \varphi + \sin \psi}} d\lambda}.$$

Выражение для интенсивности флуоресценции характеристической линии элемента материала подложки, прошедшей через тонкий слой d одноэлементного покрытия, определяется соотношением:

$$I_{(d)b} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{fb}} \frac{I_{\lambda} \tau_{\lambda} \eta_b \exp \left(\frac{-d \rho_f \tau_{\lambda f}}{\sin \varphi} \right)}{\frac{\mu_{\lambda b} + \mu_{bb}}{\sin \varphi + \sin \psi}} \exp \left(\frac{-d \rho_f \mu_{bf}}{\sin \varphi} \right) d\lambda.$$

Особый интерес представляет случай, когда элемент покрытия возбуждает характеристическую линию подложки. Для оценки дополнительного вклада за счет возбуждения интенсивности флуоресценции характеристической линии b элемента подложки $\Delta I_{(d)b}$ элементом покрытия было получено выражение:

$$\Delta I_{(d)b} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{fb}} \int_0^x \int_0^d I_{\lambda} \tau_{\lambda f} \eta_f \exp \left(\frac{-\rho_f x \tau_{\lambda f}}{\sin \varphi} \right) \exp \left(\frac{-\rho_f (d-x) \tau_{\lambda f}}{\sin \alpha} \right) \times \frac{\tau_{\lambda f} \eta_b \sin \alpha}{\frac{\mu_{\lambda b}}{\sin \alpha} + \frac{\mu_{bb}}{\sin \psi}} \exp \left(\frac{-d \rho_f \mu_{bf}}{\sin \varphi} \right) dx d\alpha d\lambda,$$

$$\eta_b = \frac{S_b - 1}{S_b} \omega_b \rho_b, \quad \eta_f = \frac{S_f - 1}{S_f} \omega_f \rho_f,$$

где: I_x - интенсивность от поверхностного слоя толщиной x ; I_{∞} - интенсивность насыщенного слоя пробы; λ_0 - коротковолновая граница спектра возбуждающего излуче-

ния; λ_{Ei} - длина волны края поглощения, соответствующего аналитической линии; τ_λ - сечение фотопоглощения излучения с длиной волны λ в анализируемом элементе; μ_λ - сечение ослабления излучения с длиной волны λ в пробе; μ_i - сечение ослабления излучения характеристической линии в пробе; φ , ψ - угол падения возбуждающего излучения на поверхность пробы и угол отбора флуоресцентного излучения с поверхности пробы; I_λ - интенсивность возбуждающего спектра на длине волны λ ; ρ - плотность материала пробы; x - толщина слоя пробы (измеряется от поверхности пробы).

Экспериментальную проверку проводили на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» при напряжении на рентгеновской трубке 40 кВ. Тонкие фольги металлов (Ti, Fe, Co, Ni, Zn, Nb) толщиной⁷ от 3 до 8 мкм и диаметром 20 мм вкладывали между двух пластин Be толщиной 0,1 мм для придания жесткости пакету из слоев фольги; этот пакет в кювете подпирался кольцом. Ток рентгеновской трубки подбирали так, чтобы скорость счета на чистом элементе (через пластину Be) не превышала 200000 имп./с.

Экспериментальную проверку правильности оценки дополнительного возбуждения элементом покрытия излучения характеристической линии подложки проводили на образцах холоднокатаной стали, на которые накладывались несколько слоев фольги цинка толщиной 7 мкм и на образцах сталей с цинковым покрытием (ГОСТ 3559-75 «Лента стальная для бронирования кабелей»). Получено удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных интенсивностей: для FeKa и ZnKa в диапазоне 8-24 мкм погрешность составляет 0,5 мкм; для FeKa в диапазоне 32-40 мкм погрешность составляет 0,9 мкм; для ZnKa в диапазоне 32-40 мкм погрешность составляет 6 мкм. На рис. 4. и 5. приведена оценка погрешности (СКО) определения толщины цинкового покрытия на железе в диапазоне толщин до 40 мкм и в диапазоне толщин до 10 мкм.

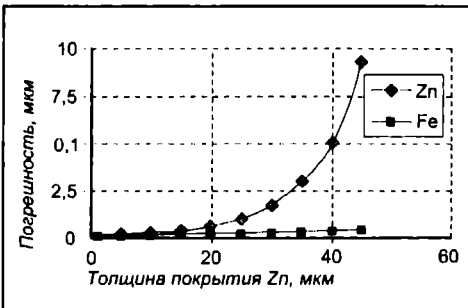


Рис. 4. Оценка погрешности определения толщины цинкового покрытия на железе в диапазоне толщин до 40 мкм.

⁷ Толщина фольги измерялась микронным индикатором с ценой деления 1 мкм.

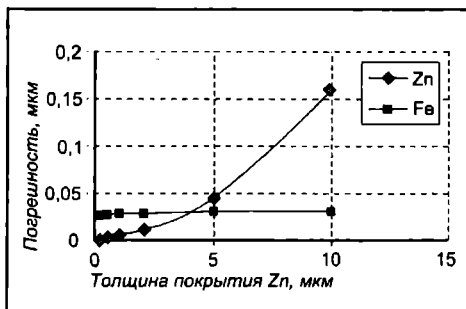


Рис. 5. Оценка погрешности определения толщины цинкового покрытия на железе в диапазоне толщин до 10 мкм.

При малых толщинах покрытий (до 3 мкм) предпочтительнее проводить измерения по линии ZnKa; при толщинах покрытий свыше 7 мкм по линии FeKa; в диапазоне 3-7 мкм измерения по линиям FeKa и ZnKa сравнимы по точности.

ВЫВОДЫ

Разработан новый методологический подход к количественному рентгенофлуоресцентному анализу, основанный на способах теоретических поправок с отдельным учетом влияющих факторов, априорной оценки метрологических параметров рентгенофлуоресцентного анализа, разработки уравнений связи для учета взаимных влияний, оценки степени гетерогенности материала.

1. Показано, что при постоянных условиях монохроматического возбуждения и отсутствии эффектов избирательного возбуждения, способ теоретических поправок позволяет получать точные значения содержаний определяемых элементов при использовании постоянных теоретических коэффициентов в любом диапазоне содержаний определяемого и влияющих элементов.

2. Предложен способ теоретических поправок с отдельным учетом эффектов матричного поглощения и избирательного возбуждения при возбуждении флуоресценции смешанным (тормозным и характеристическим) первичным излучением рентгеновской трубки. Предложены варианты способа теоретических поправок при использовании в качестве градуировочной характеристики отношение интенсивностей аналитических линий.

Разработан способ анализа с переменными теоретическими поправками – абсорбционными факторами. Разработаны критерии применимости способа теоретических поправок к анализу конкретных материалов, в том числе и гетерогенных.

3. Установлено, что метрологические параметры количественного рентгенофлуоресцентного анализа могут быть выражены через основные аналитические харак-

теристики рентгеновского спектрометра, теоретические коэффициенты (абсорбционные факторы) и условия измерения. Разработан способ априорной оценки метрологических параметров РФА конкретного материала для рентгеновского спектрометра выбранного типа. Предложен способ оценки не основных факторов в погрешность РФА.

4. Разработан способ построения уравнений связи, использующий для своей реализации сведения о геометрии спектрометра, анализируемом материале и требования к точности определения элементов. Способ позволяет на основе оценки и минимизации ожидаемого среднего квадратического отклонения результатов измерений или на основе оценки и минимизации ожидаемого максимального отклонения получить уравнение связи с минимальным количеством коэффициентов до проведения измерений на спектрометре.

Разработаны способы прогнозирования и количественной оценки эффекта снижения межэлементных влияний при использовании в качестве градуировочной характеристики отношение интенсивностей аналитических линий.

5. Разработаны алгоритмы и комплексы программных средств, позволяющие реализовать разработанный методологический подход к количественному рентгенофлуоресцентному анализу. В программном комплексе количественного анализа влияние химического состава корректируется с помощью комбинированного способа учета межэлементных влияний: стандарта-фона, множественной регрессии, теоретических поправок с отдельным учетом влияющих факторов и использования в качестве градуировочной характеристики отношение интенсивностей аналитических линий.

6. Разработаны и внедрены в аналитическую практику методики количественного рентгенофлуоресцентного анализа природных и техногенных материалов. Девять методик для сканирующих рентгеновских спектрометров аттестованы в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 в ведущих институтах Госстандарта России: УНИИМ, ВНИИМС, ВНИИФТРИ, ВНИИМ.

7. Расширены аналитические возможности РФА за счет разработки алгоритмов определения толщин покрытий и химического сдвига внутренних рентгеновских линий.

Основное содержание диссертации опубликовано:

1. Гурвич Ю.М., Калинин Б.Д., Межевич А.Н., Плотников Р.И., Рогачев И.М., Сербин А.Я. Применение метода множественной регрессии в рентгеноспектральном анализе // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1974. Вып.13. С. 122-128.

2. Ревенко А.Г., Величко Ю.И., Калинин Б.Д., Попов Н.В. Оценка возможностей рентгеноспектрального флуоресцентного анализа марганец-цинковых ферритов // Исследования в области физики твердого тела. Иркутск, 1974. Вып.2. С. 219-229.
3. Ревенко А.Г., Величко Ю.И., Калинин Б.Д., Попов Н.В., Павлинский Г.В., Плотников Р.И., Учет взаимных влияний элементов при рентгеноспектральном анализе легированных сталей // Заводская лаборатория. 1974. Т. 40, №6. С. 15-19.
4. Калинин Б.Д., Попов Н.В., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентное определение фосфора и серы в сталях // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1974. Вып.14. С. 15-19.
5. Калинин Б.Д., Попов Н.В., Плотников Р.И., Федорова С.И. Применение рентгеновского квантометра КРФ-12 для анализа сталей. Там же, с. 7-14.
6. Величко Ю.И., Калинин Б.Д., Мясникова В.М., Плотников Р.И., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение меди в латунях // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1975. Вып.16. С. 46-50.
7. Баранов А.А., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Величко Ю.И., Ревенко А.Г., Межевич А.Н., Мясникова В.М. Применение способа теоретических поправок при рентгеноспектральном анализе сплавов на основе меди // Заводская лаборатория. 1975. Т. 41, №11. С. 1329-1330.
8. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Величко Ю.И., Ревенко А.Г., Федорова Л.М. Теоретическая оценка возможности применения метода внешнего стандарта при рентгеноспектральном анализе порошковых продуктов аглодоменного производства // Новые методы испытания металлов. М., Metallургия. 1977. №4. С. 88-92.
9. Величко Ю.И., Калинин Б.Д., Межевич А.Н., Плотников Р.И., Ревенко А.Г. Исследование зависимости величин теоретических поправок от химического состава проб при РСА сталей // Заводская лаборатория. 1977. Т. 43, №4. С. 437-442.
10. Величко Ю.И., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Орлова Э.А., Ревенко А.Г. Зависимость поправочных коэффициентов от условий возбуждения РСА сплавов способом теоретических поправок // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1978. Вып.20. С. 140-146.
11. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Федорова Л.М. К обоснованию метода теоретических поправок в рентгеноспектральном анализе // Заводская лаборатория. 1980. Т. 46, №6. С. 505-507.
12. Калинин Б.Д., Панасюк В.А., Плотников Р.И., Токтарева Е.Г., Федорова П.М., Шамрай З.Я. К методу теоретических поправок в рентгеноспектральном анализе при наличии неопределяемых компонентов // Заводская лаборатория. 1981. Т. 47, №6. С. 39-40.

13. Калинин Б.Д., Лобашева Н.М., Плотников Р.И., Рыльков В.П., Давыдова Р.Т., Панасюк В.А. Использование метода теоретических поправок в программном обеспечении рентгеновского аналитического комплекса КРФ-18/М-6000 // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1981. Вып.25. С. 153-158.
14. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Раздельный учет эффектов поглощения и избирательного возбуждения в методе теоретических поправок при рентгеноспектральном анализе // Заводская лаборатория. 1981. Т. 47, №9. С. 53-56.
15. А.С. 958934 СССР. Способ выявления гетерогенности материалов / Плотников Р.И., Калинин Б.Д., Федорова П.М. // Заявлено 15.09.1982. Бюл. № 34.
16. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Основные метрологические характеристики рентгеновских спектрометров и их связь с воспроизводимостью анализа // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1982. Вып.28. С. 3-8.
17. Никольский А.П., Калинин Б.Д., Бердичевский Г.В., Вершинин А.С., Гамаюнова М.А., Замараев В.П., Лобашева Н.М., Лякишев В.Т., Плотников Р.И., Чебукина В.М. Автоматизированная система рентгеноспектрального контроля состава металла в процессе плавки // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, №9. С. 37-38.
18. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Токтарева Е.Г. Инструментальная погрешность рентгеноспектрального анализа продуктов черной металлургии // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, №12. С. 26-28.
19. Звездина Г.А., Калинин Б.Д., Чебукина В.М. Анализ нержавеющей сталей на рентгеновском комплексе СРМ-18/М-6000 // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, №1. С. 86-88.
20. Калинин Б.Д., Карамышев Н.И., Плотников Р.И., Вершинин А.С. Учет изменения эффективной длины волны в рентгеноспектральном анализе способом теоретических поправок // Заводская лаборатория. 1985. Т. 51, №8. С. 25-27.
21. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгеноспектральный анализ сталей и его промышленное внедрение // Заводская лаборатория. 1986. Т. 52, №2. С. 22-30.
22. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Оценка погрешности рентгеноспектрального анализа // Заводская лаборатория. 1992. Т. 58, №9. С. 21-22.
23. Калинин Б.Д., Карамышев Н.И., Плотников Р.И. Программное обеспечение многоканальных рентгеновских спектрометров // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59, №11. С. 20-22.
24. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Подвальный Я.А. Рентгеноспектральный анализ сталей и сплавов // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59, №9. С. 16-20.
25. Калинин Б.Д., Карамышев Н.И. Плотников Р.И. Контроль и корректировка просчетов в рентгеноспектральном анализе // Заводская лаборатория. 1994. Т. 60, №4. С. 20-23.

26. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. XRF determination of heavy metals in waters, soils and food-stuffs // Modern Aspects of analytical chemistry (Analyt. Russian-German-Ukrainian Symp., Dusseldorf. 16-21.03.97) / Kuss H.M., Telgheder U., Proc., Dusseldorf. 1997. P. 235 - 241.
27. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. Application of the portable X-Ray spectrometer SPARK-1M for analysis of steel and alloys // Modern Aspects of analytical chemistry (Analyt. Russian-German-Ukrainian Symp., Dusseldorf. 16-21.03.97) / Kuss H.M., Telgheder U., Proc., Dusseldorf. 1997. P. 242 - 252.
28. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Метод парциальных коэффициентов влияния в рентгенофлуоресцентном анализе // New Approaches to High-Tech Materials: Nondestructive Testing and Computer Simulation in Material Science and Engineering / Proceeding of SPIE. St. Petersburg, Russia. 1998. V. 3345. P. 24-28.
29. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ следов вещества // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, №2. С. 16 - 24.
30. Калинин Б.Д., Карамышев Н.И., Плотников Р.И., Пшеничный Г.А., Шимараев М.В., Набоков А.М., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. Применение портативного спектрометра СПАРК-1М для определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, №8. С. 15-19.
31. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Применение портативного рентгеновского спектрометра СПАРК-1М для анализа сталей и сплавов // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, №9. С. 29-32.
32. Карамышев Н.И., Калинин Б.Д., Воеводская Е.А., Плотников Р.И., Драчева Н.Е. Программный комплекс НАЛАДКА-W СПАРК-1М. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 990133, РОСПАТЕНТ, Москва, 15.03.1999 г.
33. Карамышев Н.И., Калинин Б.Д., Воеводская Е.А., Плотников Р.И. Программный комплекс КОРСА-W СПАРК-1М. Там же, № 990123, 12.03.1999 г.
34. Карамышев Н.И., Воеводская Е.А., Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Программный комплекс ВЭТА-W СПАРК-1М. Там же, № 990234, 30.04.1999 г.
35. Карамышев Н.И., Калинин Б.Д., Воеводская Е.А., Плотников Р.И. Программный комплекс СПЕКТР-W СПАРК-1М. Там же, № 990405, 18.06.1999 г.
36. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Костиков Ю.П. К возможности использования портативного рентгеновского спектрометра СПАРК-1М для исследования химической связи // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74, Вып.11. С. 1825-1828.
37. Пшеничный Г.А., Каминский Е.Ю., Леман Е.П., Калинин Б.Д., Бакчеван В.В. Состояние и перспективы развития методов рентгенофлуоресцентного анализа вещества в лабораторных и полевых условиях их применения // Российский геофизический журнал. Санкт-Петербург, «Рудгеофизика». 2002. Т. 29-30. С. 34-51.

38. Brytov I.A., Plotnikov R.I., Kalinin B.D. Usability of portable X-ray spectrometer for discrimination of valence states // *Advances in X-ray Analysis*, 2002. V. 45, P. 409-414.
39. Калинин Б.Д., Варламов А.В., Мосичев В.И., Першин Н.В. Новый рентгеновский комплекс «Спектроскан» (спектрометр-дифрактометр) и его аналитические возможности // *Прогрессивные материалы и технологии*. Санкт-Петербург, «Прометей». 2002. №5. С. 84-86.
40. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Savelyev S.K. Comparison of calculated and measured metrology characteristics of steel and alloy composition determination by portable x-ray spectrometers // *Lasers for Measurements and Information Transfer / Proceedings of SPIE*. St. Petersburg, Russia. 2002. V. 5066. P. 312-318.
41. Varlamov A.V., Kalinin B.D. Light elements quantitative determination with x-ray mini diffractometer // *Lasers for Measurements and Information Transfer / Proceedings of SPIE*. St. Petersburg, Russia. 2002. V. 5066. P. 337-343.
42. Жижин И.П., Калинин Б.Д., Литинский А.В., Руднев А.В., Сафонов Л.А. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС». Аналитические характеристики // *Аналитика и контроль*. 2003. Т. 7, №4. С. 463-430.
43. Калинин Б.Д., Смыслов А.А. Рентгенофлуоресцентное определение основных порообразующих компонентов железомарганцевых конкреций // *Заводская лаборатория*. 2006. Т. 72, №6. С. 29-32.
44. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Оценка глубины выхода флуоресцентного излучения из проб исследуемых материалов и определение толщин плёнок и покрытий на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» // *Аналитика и контроль*. 2006. Т. 10, №3-4 С. 282-289.
45. Мосичев В.И., Николаев Г.И., Калинин Б.Д. *Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: Справ.* СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 716 с.
46. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Развитие способа уравнений связи с теоретическими коэффициентами в рентгенофлуоресцентном анализе // *Заводская лаборатория*. 2008. Т. 74, №3. С. 19-24.

Подписано в печать 05.06.2008.

Формат бумаги $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ 4259.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии химического факультета СПбГУ.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр.26

2-10



2007517446