

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН по АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С.КУРНАКОВА РАН
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

VI ВСЕРОССИЙСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМУ
АНАЛИЗУ

с международным участием

(к 100-летию со дня рождения М.А.Блохина)

Материалы конференции

Краснодар 2008

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН по АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ и НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. КУРНАКОВА РАН
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**VI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМУ
АНАЛИЗУ**

С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

(К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.А.БЛОХИНА)

материалы конференции

**Краснодар
5-10 октября 2008**

УДК 543.427

VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу
с международным участием, материалы конференции
Краснодар, 5-10 октября 2008 г.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Золотов Ю.А., академик – председатель; **Карпов Ю.А.**, чл.-корр. РАН – зам. председателя; **Темердашев З.А.**, д.х.н. – зам. председателя; **Филиппов М.Н.**; д.ф.-м.н. – зам. председателя; **Лямина О.И.**; к.т.н. – ученый секретарь; **Лаштабега О.О.** – ученый секретарь;

Алов Н.В.; к.ф.-м.н.; **Бахтиаров А.В.**, к.ф.-м.н.; **Белозерова О.Ю.**, к.х.н.; **Борзенко А.Г.**, к.х.н.; **Борходоев В.Я.**, д.т.н.; **Брытов И.А.**, д.ф.-м.н.; **Дуймакаев Ш.И.**, к.ф.-м.н.; **Ильин Н.П.**, к.т.н.; **Калинин Б.Д.**, к.х.н.; **Карманов В.И.**, д.т.н.; **Конников С.Г.**, чл.-корр. РАН; **Куприянова Т.А.**, д.т.н.; **Лаврентьев Ю.Г.**, д.т.н.; **Мазалов Л.Н.**, д.ф.-м.н.; **Москвин А.Л.**, д.т.н.; **Павлинский Г.В.**, д.ф.-м.н.; **Ревенко А.Г.**, д.т.н.; **Рощина И.А.**, к.х.н.; **Сахненко В.П.**, д.ф.-м.н.; **Симаков В.А.**, д.т.н.; **Смагунова А.Н.**, д.т.н.; **Финкельштейн А.Л.**, д.т.н.

Конференция проходит при финансовой поддержке

Российского Фонда фундаментальных исследований;
компаний: «Термо Техно», «Шимадзу», «Южполиметалл-Холдинг», «Аналитические Экс-Рэй Системы», «Брукер», «Спектрон», «Системы для микроскопии и анализа», «Röntgenanalytik Messtechnik GmbH»

ISBN 978-5-904094-01-0

Михаил Арнольдович Блохин (1908-1995)

В ноябре 2008 г. исполняется 100 лет со дня рождения Михаила Арнольдовича Блохина – крупнейшего отечественного специалиста в области рентгеновской спектроскопии, физики твердого тела и рентгеновского приборостроения.



Михаил Арнольдович Блохин (1908-1995)
Фото 1978 г.

Роль Михаила Арнольдовича Блохина в развитии отечественной рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектрального анализа становится особенно наглядной, если сравнить уровень развития этих научных направлений в момент начала его научной деятельности (начало 30-х гг.) и на ее завершающем этапе (начало 90-х гг.).

Общая ситуация в рентгеновской спектроскопии в начале 30-х годов выглядела следующим образом. Физическая природа рентгеновского излучения была, в основном, понята после открытий В.К. Рентгена (1895), Ч. Баркла (1906), М. фон Лауэ (1912), Г. и Л. Брэггов (1912), Г. Мозли (1913), М. Сигбана (1916-1924), А. Комптона (1922). Применяя закономерности, установленные Мозли, Костер и Хевеши¹ открыли новый химический элемент – гафний (1923), продемонстрировав уникальные возможности рентгеновской спектроскопии, как метода качественного химического анализа. Вскоре

¹ Coster D, Hevesy G.v. Entdeckung des Elements Hafnium. Nature. 1923. Vol.111. P. 79.

(1925) аналогичным образом был открыт рений. Стало ясно, что возник новый, достаточно универсальный метод химического анализа и изучения электронного строения атомов. В нашей стране в это время практически отсутствовали научные приборы (как лабораторные, так и серийные) для проведения рентгеноспектральных исследований, число специалистов измерялось единицами.

Через полвека уже несколько предприятий серийно выпускали рентгеновские спектрометры, существовало большое научное сообщество, многочисленные геохимические и заводские лаборатории были оборудованы отечественными приборами для проведения рентгеноспектрального анализа. Регулярно проводятся Всесоюзные конференции и совещания по рентгеноспектральному анализу, рентгеновской спектроскопии, существует обширная отечественная монографическая литература, отечественные монографии переведены на многие языки мира и изданы ведущими зарубежными издательствами.

Вклад М.А. Блохина во все эти достижения очень значителен. Его по праву можно считать одним из основоположников рентгеновской спектроскопии, рентгеноспектрального анализа и рентгеновского приборостроения в нашей стране.

М.А. Блохин родился в 1908 г. в Одессе. В 1932 г. он закончил Ленинградский физико-механический институт и получил квалификацию «инженер-физик». На тот момент это было одно из лучших высших учебных заведений в нашей стране в области подготовки физиков². По предложению А.И. Алиханова с 1931 г. М.А. Блохин участвует в работах с рентгеновским излучением, проводимым в Ленинградском физико-техническом институте. Именно в этот период он начинает заниматься изучением рентгеновских спектров твердых тел.

По окончании института М.А. Блохин приступает к работе в Ленинградском институте геологических наук. АН СССР, вместе с которым в 1934 г. он переведен в Москву.

Период с 1932 г. по 1941 г. посвящен интенсивной научной работе. Именно в это время формируются основные научные интересы Михаила Арнольдовича, определившие всю его дальнейшую деятельность: рентгеновское приборостроение, рентгеноспектральный анализ и использование рентгеновской спектроскопии для изучения электронного строения атомов. Так, в 1936 г. М.А. Блохин публикует в журнале «Заводская лаборатория» статью «Применение изогнутых кристаллов при рентгеноспектральном анализе»³. В этот же период выходит ряд работ (выполненных совместно с И.Б. Боровским), посвященных развитию количественного рентгеноспектрального анализа минералов^{4,5}. В конце 30-х годов Михаил Арнольдович выполняет серию работ, посвященную влиянию химической связи на рентгеновские спектры. Это направление работы нашло отражение в кандидатской диссертации

² Этот институт возник в 1919 как физико-механический факультет Ленинградского Политехнического института по инициативе А.Ф. Иоффе. Новая система обучения, сочетающая глубокую теоретическую подготовку на мировом уровне с практической работой в научных институтах, дала поразительные результаты. С этим институтом связаны имена впоследствии знаменитых ученых – А.И. Алиханова, С.Н. Вернова, Г.А. Гринберга, В.П. Константинова, А.И. Лурье, Г.Н. Флерова, Ю.Б. Харитона и др.

³ Блохин М.А. Применение изогнутых кристаллов при рентгеноспектральном анализе». Заводская лаборатория. 1936. № 4. С. 439.

⁴ Боровский И.Б., Блохин М.А. Анализ минералов методом рентгеновской спектроскопии. Известия АН СССР. Серия геологическая. 1937. № 5. С. 929.

⁵ Боровский И.Б., Блохин М.А. Определение гафния в цирконовых минералах Союза. Известия АН СССР. Серия геологическая. 1937. № 7. С. 185.

М.А. Блохина «Влияние химической связи на K_{β} -группу хрома», защищенную им в 1939 г. Итогом этого периода научной работы М.А. Блохина можно считать выход в свет в 1939 г. первой отечественной монографии в этой области «Рентгеноспектральный анализ» (совместно с И.Б. Боровским)⁶. Эта книга отразила весь опыт рентгеноспектрального анализа, накопленный мировой наукой к этому времени, и оригинальные работы авторов.

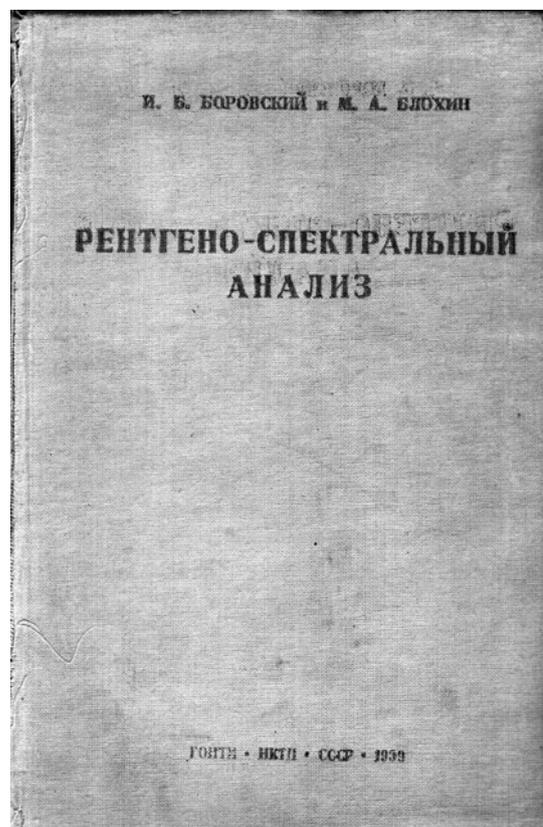
В этот же период начинается активная педагогическая деятельность М.А. Блохина. На кафедре рентгеноструктурного анализа физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова М.А. Блохиным были поставлены и описаны задачи по рентгеноспектральному анализу для специального практикума физического факультета МГУ. Это были первые в нашей стране шаги по подготовке специалистов в этой области. Описания этих задач вошли впоследствии в широко известное руководство «Специальный физический практикум»⁷. Педагогическая деятельность всегда была одной из важных составляющих работы Михаила Арнольдовича, приведшая впоследствии к созданию крупной научной школы в области рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектрального анализа.

Летом 1941 г. М.А. Блохин вместе с частью Института геологических наук АН СССР был эвакуирован в Свердловск. В 1943 г. по просьбе уральского филиала АН СССР

М.А. Блохин организует рентгеноспектральную лабораторию, которой руководит до возвращения в Москву в 1945 г. В период эвакуации продолжается педагогическая деятельность М.А. Блохина – он преподает в Уральском индустриальном институте.

После возвращения в Москву, с 1945 по 1951 г. М.А. Блохин – руководитель рентгеноспектральной лаборатории во Всесоюзном институте минерального сырья.

В 1946 г. М.А. Блохин публикует в журнале «Успехи физических наук» фундаментальный обзор «Рентгеновские спектры как метод исследования



*Обложка монографии
И.Б.Боровского и М.А.Блохина
«Рентгеноспектральный анализ»,
1939 г.*

⁶ Боровский И.Б., Блохин М.А. Рентгеноспектральный анализ. М.-Л.: ГОИТИ НКТП СССР. 1939.-499 с.

⁷ Специальный физический практикум/Под ред. проф. Г. В. Спивака. М.:МГУ, 1960.

распределения электронов по состояниям»⁸. На основе анализа состояния развития рентгеновской спектроскопии на тот момент времени, М.А. Блохин делает вывод о исключительной важности использования рентгеновских методов для изучения электронного строения атомов и молекул и проблем химической связи, детально анализирует информативные возможности рентгеновской спектроскопии. Ценным в этой обобщающей работе является то, что в ней уделено особое внимание диагностическим возможностям рентгеновской спектроскопии. Значительная часть этих вопросов получила дальнейшее развитие в работах М.А. Блохина и его учеников в 50-е – 70-е гг. В этот же период М.А. Блохин завершает работу над докторской диссертацией, посвященной вопросам рентгеноспектрального анализа.

В 1951 г. по приглашению Ростовского государственного университета М.А. Блохин переезжает в Ростов-на Дону – город, где он прожил до конца жизни. Начинается наиболее плодотворный период его научной деятельности. В 1954 г. М.А. Блохин защищает докторскую диссертацию "Методы рентгеноспектрального анализа". В 1956 г. ему присвоено ученое звание «профессор». В том же году в Ростовском университете организована кафедра физики твердого тела, бессменным руководителем которой М.А. Блохин был около 30 лет и на которой (единственной в СССР) официально готовили специалистов по рентгеновской спектроскопии.

В этот период М.А. Блохиным был сделан фундаментальный шаг в понимании физики процессов при рентгенофлуоресцентном анализе. Рассмотрев механизм генерации аналитического сигнала на основе упрощенной, но отражающей основные черты явления физической модели, Михаил Арнольдович заложил основы современного подхода к рентгенофлуоресцентному анализу. С этого момента начинается интенсивное развитие количественной теории взаимодействия рентгеновского излучения с веществом как основы рентгенофлуоресцентного анализа, нашедшее свое развитие в работах Н.Ф. Лосева, В.П. Афолина, Г.В. Павлинского и др. Спустя десятилетия эти идеи привели к созданию метода фундаментальных параметров, широко используемого в современной аналитической практике.

В Ростове-на-Дону в полной мере проявился талант М.А. Блохина как выдающегося приборостроителя. В начале 50-х годов, если не считать отдельные лабораторные установки, в стране использовались рентгеноспектральные приборы немецкого и шведского производства, которых не хватало и это сдерживало прикладное использование рентгеноспектрального анализа. М.А. Блохиным были разработаны уникальные для того времени рентгеновские спектрометры КРУС, ДРУС и КРФС. Но, возможно, главное достижение в области рентгеновского приборостроения заключается в том, что удалось наладить выпуск рентгеновских спектрометров. В течение последующих десятилетий многие лаборатории в стране были оснащены приборами, выпущенными в Ростове-на-Дону. Выдающийся специалист в области рентгеновской спектроскопии К.И. Нарбутт вспоминает: *«Несомненной заслугой Михаила Арнольдовича является то, что он наладил в мастерских Ростовского университета малосерийное производство рентгеновских спектрометров. Многие годы Ростовский Университет был единственным местом, где можно было получить новое рентгеноспектральное оборудование»*⁹. В дальнейшем Михаил Арнольдович много сил потратил на организацию в нашей стране серийного

⁸ Блохин М.А. Рентгеновские спектры как метод исследования распределения электронов по состояниям. УФН. 1946. Т. 28. Вып. 4. С. 438-481; Т. 29. Вып. 1-2. С. 104-146.

⁹ Нарбутт К.И. Воспоминания. Рукопись. Материал предоставлен И.С. Смирновой (Нарбутт).

выпуска рентгеноспектрального оборудования, что осуществилось уже в 60-е годы на заводе «Буревестник». Генеральный директор НПО «Буревестник», член-корреспондент РАН Н.И. Комяк в 1980 г. писал: «К лучшим приборам для рентгеноспектрального анализа, созданным в эти годы (начало 60-х гг. – ред.) в творческом содружестве с М.А. Блохиным, К.И. Нарбуттом и А.М. Румишем, относится коротковолновый спектрометр сканирующего типа ФРС-2 и полуавтоматический квантометр ФРК-1Б. Эти приборы успешно используются многими научно-исследовательскими институтами и промышленными предприятиями»¹⁰.

В 60-е-80-е гг. М.А. Блохин также продолжает начатые в довоенный период рентгеноспектральные исследования электронного строения атомов и молекул. Благодаря усилиям Михаила Арнольдовича в Ростовском университете возникла большая научная школа экспериментаторов и теоретиков по рентгеновской спектроскопии, рентгеноспектральному анализу, проблемам электронного строения атомов, молекул и твердых тел, различным вопросам взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Несколько лет М.А. Блохин возглавлял НИИ физики при Ростовском университете. Под руководством Михаила Арнольдовича защитили диссертации А.В. Бахтиаров, В.Т. Белов, А.С. Вершинин, В.Ф. Волков, И.И. Гегузин, В.Ф. Демехин, Ш.И. Дуймакаев, Г. Зоммер, Ю.Ф. Мальцев, Л.М. Монастырский, И.Я. Никифоров, Е.Г. Орлова, А.И. Платков, Т.М. Полтинникова, А.Г. Хасабов, И.Г. Швейцер, А.Т. Шуваев.

Постепенно Ростов-на-Дону становится центром рентгеноспектрального анализа и рентгеновской спектроскопии Всесоюзного значения. В 60е-70-е годы большинство защит диссертаций в области рентгеновской спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, электроннозондового микроанализа проходило на диссертационном совете в РГУ вне зависимости от того, где была выполнена эта работа.

В дальнейшем влияние М.А. Блохина стало распространяться через школы его учеников и соратников. Достаточно упомянуть крупную научную школу Н.Ф. Лосева в Иркутске¹¹.

Многие годы М.А. Блохин являлся председателем организованной при его активном участии рентгеноспектральной секции Комплексного совета по физике твердого тела и Совета по рентгеновской и электронной спектроскопии АН СССР, председателем рабочей группы рентгеноспектрального анализа Научного Совета АН СССР по аналитической химии, председателем и членом оргкомитетов многих Всесоюзных и Международных конференций и совещаний по рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектральному анализу.

М.А. Блохин является автором около 250 публикаций, в том числе четырех книг, пяти изобретений, ряда статей по рентгеновскому излучению и рентгеновской спектроскопии для Большой Советской Энциклопедии и Физического энциклопедического словаря. Его монография "Физика рентгеновских лучей"¹² вышла двумя изданиями в Советском Союзе, а также издана в Польше, Германии и США;

¹⁰ Комяк Н.И. 50-летие отечественного рентгеновского приборостроения. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 24.Л.:Машиностроение. С. 4-12.

¹¹ Смагунова А.Н., Павлинский Г.В. Иркутская школа рентгеноспектрального анализа. Тезисы докл. V Всероссийской конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 30 мая – 2 июня 2006 г. С.3.

¹² Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. 1-ое издание – М.: Госуд. изд-во техн.-теор. лит. 1953.- 456 с: 2-е издание, переработанное - М. :Госуд. изд-во техн.-теор. лит. 1957.- 518 с

монография "Методы рентгеноспектральных исследований"¹³ издана также в Германии, Англии, США, Индии и Японии и имела широкий резонанс в мире (см., например¹⁴).

Отличительной особенностью монографий М.А. Блохина является их энциклопедический характер. Они охватывают практически все вопросы, связанные с рентгеновским излучением, от элементарных процессов до применений. По этой причине они в течение многих лет играли роль учебников. По книгам М.А. Блохина училось несколько поколений специалистов по рентгеноспектральному анализу и рентгеновской спектроскопии. С другой стороны, специальные разделы этих монографий не потеряли научную актуальность до настоящего времени, о чем свидетельствует регулярное цитирование этих книг по прошествии полувека с момента написания.

В течение почти трех десятилетий М.А. Блохин был членом редколлегии, ответственным редактором, научным редактором выпускавшихся в Ленинграде периодических сборников "Аппаратура и методы рентгеновского анализа". Это издание является уникальной в мировой практике коллективной монографией. С 1967 г. в течение трех десятилетий вышло несколько десятков томов¹⁵. В большинстве сборников М.А. Блохин был научным или ответственным редактором. Сегодня можно объективно сказать – уровень этого издания был одним из самых высоких в мире на тот период времени. И в этом также несомненная заслуга М.А. Блохина.

За годы М.А. Блохиным подготовлены сотни специалистов. Он является создателем одной из сильнейших научных школ в области рентгеноспектрального анализа и рентгеновской спектроскопии в мире. Его ученики работают во многих городах России, СНГ и за рубежом. Среди них более десятка докторов наук и десятки кандидатов наук. Многие из них являются участниками этой конференции.

Высокий уровень исследований в области рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектрального анализа, наличие большого научного сообщества в нашей стране – во многом результат многогранной деятельности Михаила Арнольдовича.

Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу являются реальным свидетельством того, что и сегодня остаются актуальными многие направления в области рентгеновской спектроскопии, у истоков которых стоял Михаил Арнольдович Блохин, а состав участников конференции – это прямые или косвенные его ученики, ученики учеников и т.д.

М.А. Блохин начал в 1932 г. работать в области рентгеновской спектроскопии по предложению А.Ф. Иоффе – непосредственного ученика В.К. Рентгена. Ученики Михаила Арнольдовича сегодня участвуют в работе этой конференции, символизируя непосредственную человеческую связь, существующую в области рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектрального анализа: от открытия X-лучей до нашей конференции.

М.Н. Филиппов

¹³ Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Госуд. изд-во физ.мат. лит. 1959. – 386 с.

¹⁴ Parrish W. Book reviews: Methods of X-ray spectroscopic research by M.A. Blokhin. Acta Cryst. 1966. Vol. 21. Part 2. P. 291-292.

¹⁵ Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып.1-40, Л.,1967 – 1988.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение

Алов Н.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
alov@analyt.chem.msu.ru*

Одним из наиболее успешных и интересных направлений развития метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) является применение эффекта полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновских лучей. Этот эффект был экспериментально открыт американским физиком Комптоном (Compton) в 1923 г. Он обнаружил, что отражательная способность поверхности плоской мишени резко возрастает при облучении ее рентгеновскими лучами при скользких углах (примерно 0.1°). Однако прошло около 50 лет, прежде чем была высказана революционная идея о применении эффекта ПВО в РФА. Первыми это сделали в 1971 г. японские ученые Ионеда (Yoneda) и Хориуши (Horiuchi). Они предложили проводить РФА малого количества вещества, помещенного на полностью отражающую рентгеновские лучи подложку-рефлектор. Затем эта методика была детально разработана Айгингером (Aiginger) и Вобраушеком (Wobrauschek) в Австрии и Кнотом (Knoth) и Швенке (Schwenke) в Германии и оформлена ими в новый метод рентгеноспектрального анализа, получивший название Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis (TXRF).

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) обладает рядом серьезных преимуществ по сравнению с классическим методом РФА. К ним относятся малая глубина отбора аналитической информации (менее 100 нм), низкие пределы обнаружения (нг/мл и ниже), высокая воспроизводимость результатов анализа ($s_r=0,01-0,02$), малое количество анализируемой пробы (5-50 мкл), существенное упрощение процедуры количественного анализа (использование внутреннего стандарта), отсутствие матричных эффектов.

В докладе рассмотрены физические процессы, лежащие в основе метода, включая отражение, преломление и полное внешнее отражение рентгеновских лучей, формирование стоячих волн при ПВО рентгеновских лучей. Описана конструкция и основные узлы современного энергодисперсионного спектрометра РФА ПВО, в том числе источники рентгеновского излучения, монохроматоры и детекторы.

Представлены актуальные примеры аналитического применения метода РФА ПВО. Отмечена высокая эффективность метода при проведении качественного и количественного анализа твердых и жидких объектов различной природы (вода, почвы, аэрозоли, нефть и нефтепродукты, химикаты, металлы, минералы, биологические ткани и жидкости, растительные материалы, продукты питания). Обсуждаются возможности его применения в ультрамикрoанализе, анализе следов элементов и анализе поверхности и поверхностных слоев.

В настоящей работе исследовано влияние морфологии поверхности твердого тела на формирование аналитического сигнала в РФА ПВО. Обнаружено, что интенсивность рентгеновской флуоресценции при скользком падении первичного рентгеновского излучения существенным образом зависит от морфологического типа поверхности (тонкая пленка, островки на поверхности, тонкая пленка с островками). Показано, что метод РФА ПВО может быть использован для идентификации механизмов роста тонких пленок металлов и сплавов.

Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием рассеянного излучения

А.В. Бахтияров

Санкт-Петербургский государственный университет, e-mail: avb@AB14523.spb.edu

Со времени опубликования работы, положившей начало использованию рассеянного пробой излучения для исключения матричных эффектов в РФА (G.Anderman, J.Kemp, 1958г.), прошло 50 лет. Способ в отечественной литературе был назван способом стандарта-фона (А.Н.Смагунова, А.Р.Белова, В.П.Афонин, Н.Ф.Лосев, 1964г.) и получил широкое применение и дальнейшее развитие. Вначале в качестве своеобразного внутреннего стандарта использовалось рассеянное тормозное излучение вблизи аналитической линии. В дальнейшем выяснилось, что близость стандарта к аналитической линии совсем не обязательна, и стали использоваться когерентно $n_{к2}$ и некогерентно $n_{нк}$ рассеянные пики характеристических линий анода.

Теоретические исследования возможных вариантов показали, что лучшим стандартом является $n_{нк}$ поскольку дифференциальный массовый коэффициент комптоновского рассеяния легких элементов, обычно составляющих наполнитель пробы, остается постоянным (С.С.Ленин, И.В.Сериков, 1969г.). В коротковолновой области, где преобладает некогерентное рассеяние, хорошие результаты дает также применение рассеянного тормозного излучения.

Вариант способа с использованием $n_{нк}$ является основным при РФА минерального сырья, почв и органических веществ на средние и тяжелые элементы ($Z=26$ и выше) при массовом содержании определяемых элементов до 1-3 %. Искомое содержание элемента рассчитывается по измеренным значениям скоростей счета n_A , $n_{нк}$ в пробе и образце сравнения $n_{нк}^{oc}$, n_A^{oc}

$$C_A = C_A^{oc} (n_{нк}^{oc} / n_A^{oc}) (n_A / n_{нк}) = K_A^{oc} (n_A / n_{нк}) \quad (1).$$

Но при высоких содержаниях определяемого элемента вследствие избирательного поглощения первичного и рассеянного излучения коэффициент K_A^{oc} неоднозначно изменяется, и формула становится непригодной.

Для определения высоких содержаний предложено ряд приемов: учет изменения коэффициента рассеяния (Ш.И.Дуймакаев, А.Л.Цветянский), учет эффективного атомного номера пробы (А.А.Веригин), построение эмпирических зависимостей (И.С.Смирнова, В.Н.Таланова).

Эффективным приемом оказалось использование удельного аналитического параметра R_I - отношения удельной интенсивности аналитической линии к интенсивности $n_{нк}$. Общая формула для расчета любых содержаний записывается в форме частного от деления рабочего аналитического параметра $R = n_A / n_{нк}$ на удельный R_I .

$$C_A = R / R_I \quad (2).$$

В формуле 1 параметр R_I имеет частное значение для образца сравнения с низким содержанием определяемого элемента, он равен $R_I^0 = (K_A^{oc})^{-1}$. При увеличении содержаний определяемого и мешающих элементов вследствие эффектов избирательного поглощения, удельный параметр R_I возрастает. Но это возрастание четко коррелирует с интенсивностями аналитических линий определяемого n_A и мешающих n_m элементов. Поэтому удельный параметр можно рассчитать по формуле

$$R_I = R_I^0 + a_A n_A + \sum b_m n_m + b_{нк} n_{нк} + d_{нк} n_{нк}^2 + d_A n_A^2 + \sum d_m n_m^2 \quad (3)$$

в которой постоянные коэффициенты a_A , b_m , $b_{нк}$, $d_{нк}$, d_A , d_m определяются по измерениям массива градуировочных образцов, охватывающего весь диапазон определяемых содержаний.

Уравнения (2) и (3) применимы для анализа любых содержаний различных рудных элементов во всех рудах и продуктах их переработки, т.е. являются универсальными. Они прошли многолетнюю производственную апробацию в условиях крупного горноперерабатывающего комбината (В.А.Зайцев, 2007).

Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (Новые технологии и новые применения)

Брытов И.А.
НПП, «Буревестник», ОАО

Метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФА), основанный на фотонном возбуждении внутренних электронных оболочек атомов и регистрации возникающей при этом рентгеновской флуоресценции занимает выдающееся положение среди других методов анализа. В обзоре приводятся основные параметры этого метода и сравнение с конкурирующими методами количественного анализа. Развитие РФА определяется растущими требованиями потребителей и новыми технологическими достижениями в различных областях науки.

В качестве технологических достижений рассматриваются: успехи в создании капиллярной оптики и многослойных дифрагирующих систем позволяющих преобразовывать первичное излучение источника, создание новых типов полупроводниковых детекторов с термоэлектрическим охлаждением, развитие двумерных рентгеновских детекторов и их электроники, двумерных СМОС микродетекторов, ПЗС матриц, газовых сцинтилляционных счётчиков, газовых микроточечных детекторов, металлокерамических рентгеновских трубок, малогабаритных трубок, общий прогресс в вычислительной технике.

Описаны несколько специальных конфигураций приборов появившихся в последнее время. Спектрометры скользящего падения GI-XRF и скользящего выхода GE-XRF. Прогресс в создании миниатюрных рентгеновских трубок, полупроводниковых рентгеновских детекторов, многоканальных анализаторов малого размера, специализированного программного обеспечения позволил создать портативные EDXRF. Использование синхротронного излучения для рентген флуоресцентной микроскопии привело к прогрессу в абсорбционных методах и микро компьютерной томографии. Энергодисперсионная спектроскопия стала широко применяться в просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

В сообщении рассмотрены успехи в областях традиционного применения РФА и в пяти сравнительно новых развивающихся областях. Например, применение в медицине с 1995года. *In vivo* РФА исследования позволяют определять тяжёлые металлы в тканях, крови, моче и в волосах. Определяются свинец, кадмий, ртуть железо, иод, платина, золото и уран. Промышленное применение TXRF для анализа полупроводников начато в 90х годах. Сейчас уже более 400 спектрометров установлено на ведущих предприятиях. Основное использование - это анализ следов загрязнений, включая лёгкие элементы. Пределы обнаружения улучшаются предконцентрацией. РФА и анализаторы отражённого пучка используются для характеристики тонких плёнок, приготовленных из новых материалов. Использование в археологии портативных РФА и так же СИ и PIXE. Анализ следов TXRF для определения опасных веществ в пище, спиртных напитках в криминалистике, в поддельных продуктах, печатях и лекарствах. В криминалистике эти приборы используют для идентификации различного рода лекарств, следов помады и следов выстрела.

Дальнейшее развитие возможностей РФА связано с появлением коммерческих рентгеновских лазеров и криогенных детекторов, экспериментальные образцы которых уже существуют.

On Extreme X-Ray Focusing: From Micro- down to Nano-Guiding

S.B. Dabagov

INFN - Laboratori Nazionali di Frascati, Via E. Fermi 40, I-00044 Frascati (RM), Italy

RAS - P.N. Lebedev Physical Institute, Leninsky Pr. 53, 119991 Moscow, Russia

e-mail: sultan.dabagov@lnf.infn.it

New scientific applications of intense coherent X-ray beams require focusing of the beams to sub-micron spot sizes. In order to propose suitable technological solutions for micron and sub-micron X-ray elemental analysis and imaging one becomes necessary to understand the basic features of X-ray focusing at the extreme diffraction limited conditions ¹.

In this report, recent studies on X-ray micro- and nano-focusing and its applications in XRF by means of various capillary-guide systems performed by different research groups in the world will be analyzed. The fine features of X-ray propagation both in ultra narrow collimators and at glancing reflection from a smooth surface, plane or curved, can be described within the unified theory of trapped radiation propagation: surface channeling in micro-guides and bulk channeling in sub-micron/nano-guides ².

1. *S.B. Dabagov, and H. Uberall, Nucl. Instr. Meth. A580 (2007) 756.*

2. *S.B. Dabagov, Reviews of Topical Problems: Physics Uspekhi 46 (2003) 1053.*

Новое поколение рентгеновских аналитических инструментов на базе поликапиллярной оптики

Кумахов М.А.

Институт рентгеновской оптики, Москва, e-mail: iroptic@list.ru

Поликапиллярная оптика может захватывать от рентгеновского источника значительную энергию, т.к. ее угловая апертура может достигать (5-10) градусов, что многократно превышает критический угол отражения.

Коэффициент трансмиссии, в зависимости от применения может меняться от нескольких процентов до (30-40)%. При этом можно создавать как параллельные пучки (для дифракционных задач) так и сфокусированные пучки. В ИРО впервые созданы рентгеновские линзы с фокусными пятнами микронного уровня. На базе этой оптики создано около десятка новых приборов: рентгеновские микроанализаторы для локального химического анализа, дифрактометры для фазового и стресс анализа, рефлектометры и т.д.

Благодаря использованию оптики, все эти приборы портативны, потребляют малую мощность, радиационно безопасны. Они не требуют охлаждения и специальных помещений.

Во многих случаях удается сделать многофункциональные аппараты, т.е. совместить в одном приборе фазовый и элементный анализ и т.д. В одном из наших приборов (МИНИЛАБ -6) совмещены 6 функций.

Приборы находят многочисленные применения, в том числе в nanoиндустрии.

Рентгеноспектральный микроанализ в геологии: новые тенденции

Лаврентьев Ю.Г.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
e-mail: micropro@uiggm.nsc.ru*

В истории применения РСМА в геологии можно выделить ряд этапов, содержание которых определяется техническим уровнем электронно-зондовой аппаратуры, развитием теории количественного анализа, прогрессом электронно-вычислительной техники и соответствующего программного обеспечения. Характерными чертами современных микроанализаторов, применяемых для РСМА минералов, являются практически полное управление от компьютера и возможность длительное время соблюдать стабильный режим при довольно высоком токе зонда. Первый фактор служит продолжением процесса автоматизации электронно-зондовых приборов, начатого в 70-х годах прошлого века, второй – открывает новые возможности как при определении основных компонентов, так и, главным образом, при анализе на примеси.

Обычно РСМА минералов ведут при токе 30-50 нА и времени счета 10-20 с. В последние годы все более часто появляются работы, в которых сообщается об измерениях при довольно сильном токе зонда (300-400 нА) и большом времени счета (до 600 с). Естественно, что не все минералы выдерживают такой режим, но, если он возможен, статистика измерений существенно улучшается. Иногда с той же целью применяется параллелизация измерений, когда регистрация аналитической линии ведется одновременно на нескольких спектрометрах. В итоге, удается снизить предел обнаружения до величины 0,001-0,002 %, а в ряде случаев и ниже. Уже описан опыт определения примесей в таких минералах как оливин, пироп, рутил, хромшпинелид, циркон, монацит и даже клиногумит, содержащий до 2 % H₂O. Подобный РСМА применяется в общих геохимических построениях, в мономинеральной геотермометрии и в геохронологии по Th-U-Pb – методу. Несмотря на определенные ограничения, результаты РСМА можно в ряде случаев рассматривать как альтернативу более чувствительным, но и более дорогостоящим методам протонного микрозонда (метод PIXE) и изотопной масс-спектрометрии.

Современная теория формирования рентгенофлуоресцентного аналитического сигнала

Павлинский Г.В.

*НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета
e-mail: pavlinsky@chem.isu.ru*

Теоретическая зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от состава анализируемого материала широко используется в современном РФА как при методических исследованиях, так и непосредственно при анализе однородных материалов (способы фундаментальных параметров, фундаментальных коэффициентов, теоретических поправок, α -коррекций и др.)

В существующем теоретическом выражении для интенсивности рентгеновской флуоресценции оказалось рациональным выделить часть, определяющую вероятность преобразования первичного фотона в фотон флуоресцентного излучения. Кроме вероятности фотоэлектрической ионизации атомов, современные представления учитывают вероятности других процессов возникновения флуоресценции. Указанные вероятности формально разделены на случаи совпадения (непосредственная фотоионизация, каскадные переходы, возбуждение свободными электронами) и несовпадения (избирательное возбуждение, самофлуоресценция, влияние процессов рассеяния, эффекты третьего порядка) точек поглощения первичного и возникновения флуоресцентного фотона.

Сопоставление этих вероятностей позволило установить, что фотоэлектрическое возбуждение не всегда является определяющим в возбуждении флуоресценции. Так например, флуоресценция элементов с малыми атомными номерами (кислород, азот, углерод, бор) обусловлена ионизирующим действием фото- и Оже электронов облучаемого материала. Следует также учитывать каскадные переходы, трансформирующие неэффективное коротковолновое K – излучение избирательно возбуждающих элементов в более эффективное L – излучение этих элементов.

Интенсивность рентгеновской флуоресценции в значительной мере определяется интенсивностью возбуждающего излучения. Переход к использованию первичного излучения рентгеновских трубок с заземленным катодом потребовал учета возврата обратно рассеянных электронов катодного пучка на поверхность положительно зараженного анода. Теоретический учет «редиффузии» обратно рассеянных электронов показал, что интенсивность длинноволновой составляющей первичного излучения, а, следовательно, и интенсивность рентгеновской флуоресценции в отдельных случаях возрастает в 1.5 раза.

Если в формуле для интенсивности рентгеновской флуоресценции вероятность преобразования первичного фотона в фотон флуоресцентного излучения заменить на вероятность его преобразования в фотон тормозного излучения, то представляется возможным определить интенсивность фонового излучения, определяемого торможением свободных электронов, возникающих в облучаемом материале. Расчеты показали, что интенсивность этого излучения для элементов с $Z < 11$ оказывается больше фонового излучения, определяемого первичным излучением, рассеянным на образце.

Вряд ли решаемой является проблема теоретического описания в общем виде рентгеновской флуоресценции гетерогенных сред из-за многообразия вариантов реальной неоднородности флуоресцирующего материала. Однако, случай рентгеновской флуоресценции ансамбля частиц, осажденных на некоторую подложку, равно как и флуоресценция отдельных частиц различной формы, могут быть найдены

теоретически. В представленном докладе обсуждены некоторые варианты указанного случая.

Если К- флуоресценция атомов вычисляется достаточно точно, то расчеты интенсивности L – и M – флуоресцентных линий представляют определенную проблему. Дело в том, что эти расчеты должны учитывать возможные Оже – переходы и переходы Костера-Кронига (то есть перераспределение вакансий между подуровнями). В докладе рассмотрены варианты ионизации L₃ – оболочки для частного случая испускания L α ₁ – линии. Сведения о вероятности различных переходов Костера-Кронига не достаточны для проведения точных расчетов, а пренебрежение ими может привести к существенным погрешностям.

Особенности применения РСА для исследования материалов культурного наследия

А.Г. Ревенко

Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128

e-mail: xray@crust.irk.ru

Обсуждено применение рентгеноспектрального анализа (РСА) при решении различных задач, связанных с изучением материалов или объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность. Рассмотрены следующие объекты анализа: изделия из стекла и керамики, разнообразная посуда, украшения, сплавы металлов на основе железа, меди, серебра, золота, орудия труда, строительные материалы различного происхождения. Очень часто изучение химического состава отдельных материалов, например, руд ряда металлов, обсидиана и др. необходимо с целью выявления источников сырья: доисторических рудников, каменоломен и т.д. Основное внимание уделено работам по исследованию пигментов, изделий из стекла, керамики и металла. Работа аналитика при исследовании рассматриваемых материалов похожа на работу криминалиста. В обоих случаях приходится восстанавливать картину того, что и как происходило по крупицам сохранившегося материала. Добытый материал желательно сохранить. Соответствие РСА этим требованиям и привели к широкому его использованию для исследования химического состава рассматриваемых материалов. Отмечено возрастающее количество публикаций по этой проблематике [1, 2].

Технология подготовки образцов к анализу и проблема неоднородности исследуемых материалов обсуждены очень кратко. Более подробно рассмотрены способы перевода экспериментальных интенсивностей в концентрации определяемых элементов. Для оценки взаимных влияний элементов использованы теоретические интенсивности аналитических линий некоторых элементов, определяемых в стекле и керамике, а также интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного характеристического излучения анода (например, RhK_{α}). Анализ примеров применения рентгеновских методов для исследования рассматриваемых объектов показал, что в ряде случаев разработанные ранее методики РФА, ориентированные на решение других задач, можно использовать в рассматриваемой области без существенных изменений. Это относится к изделиям из керамики и стекла, сплавам и металлургическим шлакам. Подобные задачи решались в лабораториях геологического профиля и в заводских лабораториях стекольной и металлургической промышленности. Несколько иначе выглядит задача исследования некоторых материалов без изменения образцов в случае применения микро-РФА спектрометров. Для решения таких задач необходимо привлечение современного арсенала теоретических и экспериментальных разработок. В некоторых случаях только сочетание нескольких методов позволяет найти удовлетворительные решения.

1. *Ревенко А.Г., Ревенко В.А.* Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. № 1. С. 4-29.
2. *Ревенко А.Г.* Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия из стекла // Proc. Intern. Conf. on Contemporary Physics - ISCP-IV. Ulaanbaatar, 2007. – МУИС-ийн Хэвдэх уйлдвэрт хэвлэв. – С. 225-247.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант 07-05-01061

Рентгенофлуоресцентный анализ растворов: расширение возможностей метода за счет концентрирования

Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
им.М.В.Ломоносова, e-mail:tsisin@analyt.chem.msu.ru*

Одним из широко применяемых инструментальных методов определения элементного состава природных и промышленных материалов является рентгенофлуоресцентный (РФ) - благодаря простоте аппаратного оформления (особенно в последние годы), возможности многоэлементного определения, высокой воспроизводимости и относительно низкой стоимости анализа. Вместе с тем до недавнего времени из-за сравнительно невысокой чувствительности метод находил ограниченное применение при определении низких содержаний элементов, в частности в объектах окружающей среды.

Использование целлюлозных фильтров для концентрирования элементов из растворов с последующим РФ определением элементов непосредственно на фильтре весьма эффективно, так как при сорбции достигаются высокие коэффициенты концентрирования, флуоресценция элементов фильтра (С, Н, N, О) не попадает в регистрируемый спектр, малая толщина и низкая плотность фильтров минимизирует поглощение и рассеивание первичного и флуоресцентного излучения.

Рассмотрены основные способы концентрирования элементов на тонкослойных фильтрах: сорбция на фильтрах с нековалентно-иммобилизованными реагентами, с привитыми группами, на фильтрах с “механически” закрепленными сорбентами, а также извлечение элементов на фильтрах в виде предварительно сформированных в растворе малорастворимых и полимерных форм. Основу фильтров составляют целлюлоза, синтетические полимеры линейного и разветвленного строения, синтетические волокна, обращенно-фазовые силикагели, пенополиуретаны и др. Варьирование природы привитой группы или вводимого в раствор реагента, материала матрицы, способа иммобилизации групп позволяет концентрировать элементы с учетом особенностей объектов анализа.

Современные методы электронно-зондового микроанализа

Шкловер В.Я.¹, Григорьев А.В.¹, Васильев А.Л.^{2,3}.

¹*Системы для Микроскопии и Анализа, Москва, e-mail: microscop@microscop.ru*

²*РНЦ «Курчатовский Институт», Москва, e-mail: a.vasiliev56@gmail.com*

³*Институт Кристаллографии РАН, Москва.*

Микроанализ - необходимая компонента современной электронной микроскопии. Анализ энергий или длин волн рентгеновского излучения, возникающего при облучении образца электронами, позволяет быстро и точно получать сведения о химическом составе исследуемого образца. Практически все современные растровые электронные микроскопы (РЭМ) и просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) оснащаются тем или иным типом детекторов для рентгеновского микроанализа, а иногда и набором из двух детекторов (в РЭМ). Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (РЭДМ) позволяет быстро определять химический состав исследуемого образца с высокой точностью, получать профили распределения элементов по линиям, и по области (объему) образца, т.е. осуществлять картирование. Причем количество анализируемых элементов не влияет на время набора профиля или спектра. Пространственное разрешение РЭДМ в ПЭМ фактически определяется диаметром пучка электронов и может достигать нескольких нм. Скорость счета современных детекторов, например серии Appollo (EDAX, США) достигает 10^6 сек⁻¹. Это позволяет в течении нескольких секунд получать 2-х мерные карты распределения любого количества элементов в образцах в РЭМ и ПЭМ. Энергетическое разрешение таких детекторов <52 эВ для углерода и <128 эВ для Mn Ka, причем не требуется охлаждение жидким азотом. В настоящее время использование РЭДМ в сочетании с новыми возможностями РЭМ и ПЭМ позволяет быстро решать задачи 3-х мерного распределения элементов, фазового анализа. Одна из возможностей - использование сфокусированных ионных пучков для картирования набора срезов образца с последующим восстановлением трехмерной структуры. Вторая – последовательный наклон образца в ПЭМ с параллельной регистрацией карт. Особенно эффективно эта методика оказывается при исследовании биологических и медицинских объектов, в частности, срезов живых тканей. Использование РЭДМ в сочетании с детектором обратноотраженных электронов в РЭМ дает возможность одновременно определять химический состав и кристаллическую структуру. Высокая скорость счета открывает возможности микроанализа в экспериментах in-situ в электронном микроскопе, например при исследовании процессов кристаллизации, растворения, каталитических реакциях.

В представленной работе будут приведены примеры исследований с помощью детекторов разного типа как для РЭМ, так и для ПЭМ. Кроме этого будет представлен метод ALCHEMI, позволяющий определять положение атомов определенного сорта в кристаллической решетке.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Оценка правильности результатов рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов по программе GeoPT

Айсужева Т.С.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: aisu@igc.irk.ru

Программа GeoPT это Международная программа профессионального тестирования геоаналитических лабораторий, выполняющих рутинный анализ. Участие в ней позволяет рядовым лабораториям оценивать правильность выдаваемых результатов путем сравнения с критерием программы «fitness-for-purpose», а также с результатами других участников тестирования. В Программе участвует более 70 геоаналитических лабораторий мира. Аналитический центр Института Геохимии СО РАН является одним из участников программы GeoPT уже в течение 10 лет. Схема участия такова: поступающий на анализ образец распределяют во все аналитические лаборатории института и анализируют всеми имеющимися методами. Анализы выполняют в форме внутрिलाбораторного контроля.

В настоящей работе представлены результаты рентгенофлуоресцентного определения Sr, Zr, Nb, Y, Rb, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, U, Th, Ba в образцах GeoPT, полученные в лаборатории Рентгеновских методов анализа Института Геохимии.

Рентгенофлуоресцентное определение элементов выполнено на рентгеновских спектрометрах VRA-30 фирмы Карл Цейс (Германия) и S4 Pioneer фирмы Bruker AXS (Германия). Пределы определения микроэлементов используемых методик составляют в ppm: Ba-50, Sr- 5, Zr-10, Nb-5, Y-10, Rb-5, V-10, Cr-20, Ni-10, Co-10, Cu-10, Zn-10, Pb-10. Правильность результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) оценивали путем сравнения с данными других методов и по Z' критерию. Критерий Z' применяется для оценки результатов анализа II категории, используемых при исследованиях в прикладной геохимии.

Сравнение результатов РФА с данными атомно-абсорбционной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой показало, что результаты рассматриваемых методов для всех анализируемых элементов в большинстве случаев хорошо согласуются с принятыми аттестованными значениями и между собой, за исключением Sr, Pb, Cr.

Оценка правильности результатов РФА по критерию Z' проведена по данным 6-ти раундов. Установлено, что промахи при определении Nb, Ni, Pb методом РФА наблюдаются для содержаний, близких к пределу определения. Также проведено сопоставление Z' с допустимыми относительными стандартными отклонениями, принятыми отечественными нормативными документами. Показано, что 50% промахов по программе GeoPT не превышают допустимых значений.

Участие в программе GeoPT позволило оценить правильность рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов и выявить методические ошибки.

Применение РФА для непрерывного контроля состава железорудных смесей в производстве агломерата

Алов Н.В.¹, Волков А.И.¹, Соколов А.Д.², Ишиметьев Е.Н.³, Ушеров А.И.³

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

e-mail: alov@analyt.chem.msu.ru

²*Bruker Baltic, г. Рига*

³*ЗАО «КонсОМ-СКС», г. Магнитогорск*

Для своевременного принятия управленческих решений и повышения эффективности использования ресурсов необходимо проводить непрерывное определение железа и кальция в железорудных смесях (ЖРС), используемых в производстве агломерата. Среди аналитических методов определения состава вещества в промышленных условиях наиболее перспективным является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

На аглофабрике № 4 горно-обогажительного производства ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» нами внедрена система автоматического экспрессного контроля состава ЖРС на основе энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ConX-02 фирмы Bruker Baltic. Анализ ЖРС проводится непосредственно на ленте конвейера без отбора проб. Для возбуждения спектра флуоресценции ЖРС используют рентгеновскую трубку с молибденовым анодом. Напряжение на трубке 30 кВ, сила тока 100 мкА. В спектрометре применяется полупроводниковый кремниевый диффузионно-дрейфовый детектор с охлаждением методом Пельтье до -20°C и разрешающей способностью 260 и 200 эВ по линиям Fe $K\alpha$ и Ca $K\alpha$, соответственно. Кроме линий железа и кальция, в спектре присутствуют линии титана, ванадия, хрома и аргона (в составе воздуха), однако интенсивности их значительно ниже. Обработка спектра с учетом межэлементных влияний, расчет концентрации методом фундаментальных параметров осуществляется с помощью программного обеспечения Assaykit. Программа учитывает изменение расстояния между спектрометром и материалом, отдельные куски которого имеют неправильную форму. Набор спектра рентгеновской флуоресценции происходит в течение заданного времени, затем данные передаются в программу Assaykit для расчета концентрации. Исходя из требований технологического процесса и точности определения состава ЖРС выбрано оптимальное время набора спектра 6 минут.

Для оценки точности измерения концентрации железа и кальция в ЖРС на ленте конвейера методом РФА с помощью механизированного пробоотборника через каждые 12-18 минут отбирали пробы для химического анализа. Вес проб составил 1,5-2,5 кг. Было изучено более 70 образцов ЖРС в диапазоне концентраций Fe 58,0-61,5% и CaO 2,8-5,3%. Погрешность отбора проб составила 2,83% для Fe и 0,88% для CaO. Стандартное отклонение результатов РФА от результатов химического анализа равно 0,99% для Fe и 0,56% для CaO. Разброс данных обусловлен неоднородностью химического и гранулометрического состава ЖРС. Установлено, что градуировку спектрометра целесообразно проводить путем сравнения результатов химического анализа проб, отобранных механизированным пробоотборником, и результатов РФА непосредственно на ленте конвейера при движении материала.

Проведенные экспериментальные исследования позволили впервые использовать метод РФА для создания автоматической системы определения химического состава неоднородного сырья в составе АСУТП процесса агломерации ЖРС в условиях ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат».

Рентгенофлуоресцентное определение рения (VII) с экстракционным концентрированием металла нейтральными экстрагентами на твердом носителе

*Антонов А.В.^{а)}, Чернышев А.Е.^{б)}, Трохаченкова О.П.^{б)}, Ищенко А.А.^{а)}
а) *Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии
им. М.В. Ломоносова, e-mail: aischenko@yasenevo.ru*
б) *ГНЦ ФГУП ГНИИХТЭОС, Москва, e-mail: top-eos@list.ru**

Аналитический контроль содержания рения в промышленных растворах осложняется вследствие наличия в них сопутствующих рению металлов, в частности молибдена. Для решения задачи количественного определения рения в сернокислых растворах, как правило, используют экстракционные методы разделения и концентрирования. Нами исследованы условия экстракционного извлечения, концентрирования и разделения рения (VII) и молибдена (VI) нейтральными экстрагентами: гексабутилтриамид фосфорной кислоты (ГБТА), триалкилфосфиноксид (ТАФО) с последующим определением рения в полученном концентрате методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА).

Определены оптимальные условия экстракционного извлечения, концентрирования и разделения рения (VII) и молибдена (VI) в сернокислых растворах медно-молибденового производства нейтральными экстрагентами: ГБТА и ТАФО, нанесенными на твердый носитель (березовый активированный уголь марки БАУ-А). Исследовано влияние концентрации серной кислоты в водной фазе на эффективность экстракционно-сорбционного извлечения рения (VII) и молибдена (VI) ТАФО и ГБТА, импрегнированными в БАУ, в статических условиях. Установлены зависимости экстракции рения (VII) и молибдена (VI) от времени контакта фаз.

Для количественного определения рения в полученных концентратах были подобраны оптимальные условия и разработана методика рентгено-флуоресцентного анализа. Работа проводилась на отечественном анализаторе «СПЕКТРОСКАН-МАКС». Определение рения проводилось при длине волны 1433 мÅ на кристалле LiF. Предварительно на искусственно подготовленных образцах активированного угля, без обработки и предварительно обработанного экстрагентом ТАФО, было показано, что введение экстрагента снижает интенсивность излучения линии рения (градуировочный график смещается). Полученные экспериментальные результаты послужили основой для разработки методики определения рения в присутствии молибдена в сильноокислых растворах методом рентгено-флуоресцентного анализа. В качестве образцов сравнения предложено использовать активированный уголь (марки БАУ-А), обработанный подобранным оптимальным количеством экстрагента, и содержащий рений в интервале концентраций от 0,1 до 2,0 %масс. Излучатели готовились в виде таблеток на подложке из полистирола.

Таким образом, нами установлены оптимальные параметры экстракции рения из сильноокислых растворов с помощью ТАФО и ГБТА в присутствии БАУ. Показана эффективность использования ГБТА, импрегнированного в БАУ, для экстракционного извлечения и концентрирования рения. Предложенный способ позволяет определять рений в присутствии молибдена в растворах с высоким содержанием серной кислоты. Разработана методика рентгено-флуоресцентного определения рения в полученных концентратах.

Определение химических связей в тонких слоях карбонитрида бора BC_xN_y с помощью XPS и TXRF-NEXAFS методов

Бааке О.¹, Хоффманн П.С.¹, Ензингер В.¹, Клейн А.¹, Беккхофф Б.²,
Полаковски Б.², Улм Г.², Трунова В.А.³, Косинова М.Л.³, Суляева В.С.³,
Румянцев Ю.М.³, Файнер Н.И.³, Кузнецов Ф.А.³

¹ Технический университет Дармштадта, ул. Петерсена, 23, 64287,
Дармштадт, Германия

² Физико-Техническое Федеральное Учреждение, ул. Аббе, 2-12, 10587,
Берлин, Германия

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090, Новосибирск, Россия

Возрастающий интерес к известным соединениям системы В-С-N (графит, алмаз, гексагональный и кубический нитрид бора, карбид бора, нитрид углерода), а также к тройному соединению BC_xN_y обусловлен их малым удельным весом и многофункциональными свойствами. Эти материалы имеют уникальные значения механической прочности, химической стойкости, оптической прозрачности и диэлектрических характеристик. Первоначально пленки карбида бора получали методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием смесей токсичных и взрывоопасных гидридов и галогенидов бора с различными углеводородами, аммиаком и азотом. Значительным усовершенствованием этого метода явилось использование в качестве исходного вещества летучих соединений, содержащих в себе все необходимые для синтеза слоя элементы: бор, углерод, азот. Это могут быть летучие элементоорганические соединения типа комплексов алкиламинборанов $R_3N \cdot BN_3$. Ранее нами плазмохимическим разложением триметиламинборана $(CH_3)_3N \cdot BN_3$ были получены пленки BC_xN_y , h-BN, а также смеси h-BN и B_4C и изучены некоторые их физико-химические свойства. Однако детальное изучение этих пленок является трудной задачей.

В данной работе для определения типов химических связей и структуры тонких пленок карбонитрида бора применены методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (XPS) и метод рентгеновской флуоресценции с полным внешним отражением (TXRF) в комбинации с методом около пороговой тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS).

Хотя в исходном веществе триметиламинборане химические связи между бором и азотом имеются, в спектрах синтезированных пленок не обнаружено особенностей, характеризующих связи В-N. Только при добавлении NH_3 в газовую фазу в процессе синтеза пленок в спектрах появляются особенности, характерные для тонких образцов h-BN. Очевидно, исходные связи В-N разрываются при температуре синтеза ($700^\circ C$) и восстанавливаются снова, если равновесие реакции сдвигается за счет добавления NH_3 . В этом случае полученные результаты свидетельствуют о наличии гексагонального окружения для бора, углерода и азота и могут быть объяснены образованием h-BN, графита, а также h- BC_xN_y . Следовательно, вопрос об образовании стабильного тройного соединения карбида бора до сих пор остается нерешенным. И XPS и TXRF-NEXAFS методы дают согласующиеся результаты, при этом NEXAFS спектры дают лучшее разрешение по энергиям, но более трудны в объяснении особенностей спектра.

Зависимость аналитического сигнала от размера частиц при рентгенофлуоресцентном анализе осадков отработанных авиационных масел

*Баранов Е.О., Владимирова Л.И., Павлинский Г.В.
НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета
e-mail: pavlinsky@chem.isu.ru*

Для установления степени износа авиационных двигателей широко используются сведения об элементном составе осадков отработанных авиационных масел. Отфильтрованный осадок анализируют рентгенофлуоресцентным или оптическим сцинтилляционным методом.

При сцинтилляционном методе крупные частицы не успевают полностью атомизироваться при разогреве в плазме, что приводит к искажению получаемой информации. Кроме того установка достаточно сложна и поэтому стационарна.

Существующая малогабаритная рентгенофлуоресцентная аппаратура с полупроводниковым детектированием аналитических сигналов лишена указанных недостатков, однако на результаты анализа существенное влияние оказывает практически неконтролируемая крупность частиц анализируемого осадка.

Одним из важных параметров для диагностики двигателей является установленная при анализе марка стали частиц износа, представленных в рассматриваемом осадке. Для определения этой марки часто используют сведения о соотношении интенсивностей аналитических линий массивных стандартных образцов. Вместе с тем, указанное соотношение должно меняться с изменением размера частиц.

Вариирование соотношения интенсивностей хрома, железа и никеля (основных элементов высоколегированных сталей) оценено расчетным путем с использованием выражения для интенсивности рентгеновской флуоресценции ненасыщенного плоско-параллельного слоя. При этом учитывались процессы избирательного возбуждения, неизбежные для рассматриваемой матрицы. Предполагалось, что эффективность детектирования указанных элементов одинакова. Расчеты выполнены для следующих условий: Первичное излучение рентгеновской трубки с родиевым анодом и толщиной бериллиевого окна 300 мкм. Напряжение на трубке 40 кВ. Углы падения первичного и отбора флуоресцентного излучения – 50° и 35° соответственно. Оказалось, что, например, для марки стали ШК15М (98.2% Fe; 1.5% Cr; 0.3% Ni) соотношение интенсивностей линий $FeK\alpha : CrK\alpha : NiK\alpha$ меняется от 1 : 0.023 : 0.0012 для массивной пробы ($d > 40$ мкм) до 1 : 0.017 : 0.0026 для пробы толщиной в 1 мкм. При этом вклад избирательного возбуждения атомов хрома излучением железа и никеля при том же самом уменьшении толщины сократился с 78% до 18%.

При такой существенной зависимости соотношения интенсивностей линий основных элементов от размера частиц вполне возможна неоднозначность установления марки стали, поскольку в реальных авиационных маслах средний размер частиц колеблется в значительных пределах.

Альтернативный метод рентгенофлуоресцентного анализа порошков

*Батрак И.К., Ильин Н.П., Антошин М.К., Новикова М.П.
НПП «КВАНТ», Москва, e-mail: nilyin-rsa@mail.ru*

Порошки являются трудными объектами для рентгенофлуоресцентного анализа. Сложность их пробоподготовки, зависимость интенсивности спектральных линий от крупности частиц, эффекта обволакивания, пористости образца–излучателя, снижают правильность анализа, вплоть до получения различных составов в зависимости от крупности фракций одного материала. Ситовой анализ не обеспечивает полного разделения порошка по фракциям.

Для более полного разделения порошка по фракциям использован способ Стокса, основанный на различной скорости осаждении частичек различного размера и массы в вязкой жидкости. Предложено простое устройство – конический сосуд с боковыми отверстиями, через которые сливается жидкость со взвешенными частицами. Отбираются фракции по мере их осаждения. Для ликвидации эффекта налипания мелких частиц на крупные используется ультразвуковое диспергирование на установке УЗДН-2Т.

Эффективность предложенного способа разделения на фракции показана на растровых электронных снимках, полученных на РЭМ «Nanolab 2100».

Различные фракции порошков с размерами частиц от единиц до сотен микрометров систем Ni–Ti, Ni–Cr проанализированы по относительным интенсивностям линий NiK α / TiK α и NiK α / CrK α .на спектрометре «СПАРК-1». Анализы показали зависимость результатов от крупности частиц. Однако по характеру зависимости относительных интенсивностей от крупности можно было предположить, что этот эффект обусловлен различием толщин излучающих слоев частиц в зависимости от коэффициентов поглощения аналитических линий.

Для подтверждения этого вывода были проанализированы порошки Ni–Cr, спрессованная из них таблетка и тонкие слои, снятые с таблетки; проволока нихрома Х20Н80 и снятые с неё тонкие слои (таблица). Из них можно сделать вывод, что в порошках, как и в массивном образце абсорбционный эффект искажает результат, а в тонких слоях при его отсутствии получают правильные результаты. В системах с большим матричным эффектом рекомендуется проводить анализ на тонких слоях, снятых со спрессованных порошков.

При небольших матричных эффектах хорошие результаты могут быть получены без пробоподготовки на произвольно насыпанных порошках при анализе по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов. Как было установлено в [1] эти отношения линейно зависят от отношения количеств компонентов. Результаты анализов порошков, показывают независимость относительных интенсивностей от количества анализируемого порошка. При этом достаточно иметь один образец сравнения для всего интервала содержаний, а для бинарных систем анализ проводится без образцов сравнения.

С %	порошок	осадок	взвесь	тонк. слой с таблетки	прово-лока	тонк.слой с проволоки	Паспорт проволоки
Ni	69,27	68,41	65,97	74,87	69,16	75,69	72,6–75,6
Cr	26,38	27,04	29,68	20,67	26,49	19,96	20–23

1 Ильин Н.П. Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. №.9. С. 8-17.

Возможности РСФА по способу стандарта – рассеянного излучения в системе аналитического контроля производства драгоценных металлов

Бахтиаров А.В.¹, Зайцев В.А.², Зайцева А.В.²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, e-mail: avb@AB14523.spb.edu

² Контрольно-аналитическое управление ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»,
e-mail: vazaicev@norcom.ru

Методика РСФА, основанная на составлении модифицированных универсальных уравнения способа стандарта-фона [1], пригодных для анализа всех продуктов (одно уравнение на определяемый элемент), ранее использовалась для определения цветных металлов [2]. Универсальный алгоритм с элементами новизны был применён для определения драгоценных металлов в различных продуктах процесса производства платиновых металлов.

Анализ проводился на волноводисперсионном многоканальном спектрометре фирмы ARL, оснащённом рентгеновской трубкой с молибденовым анодом (50 кВ, 50 мА). В качестве аналитических линий использовались $K\alpha$ - (Ag, Pd, Rh, Ru) и $L\alpha$ -линии (Pt и Au), а в качестве внутреннего стандарта – некогерентно рассеянное $MoK\alpha$ -излучение рентгеновской трубки. Время экспозиции образцов составляло 10 секунд.

Анализировались продукты металлургического цеха - шламы, кеки, шлаки и концентраты – Заполярного Филиала ОАО «ГМК «Норильский никель». Твёрдофазные продукты после доизмельчения пробы до крупности 75 микрон в мельнице фирмы «Herzog» прессовались в таблетки с подложкой из борной кислоты. Результаты РФА контролировались аттестованными методиками выполнения измерений (МВИ) на основе традиционных методов анализа драгоценных металлов (классических - пробирной плавки в никелевый штейн, гравиметрии, титриметрии, атомной абсорбции, атомной эмиссии с ИСП и масс-спектрометрии).

Корреляция результатов РФА с результатами контрольных методов показывает высокую точность результатов, получаемых по универсальному алгоритму РФА. В широком диапазоне определяемых содержаний всех драгоценных металлов при значительном изменении состава твёрдофазных проб существует реальная возможность получения приемлемой точности анализа без разрушения твёрдой фазы образца. Это позволит существенно снизить стоимость выполнения КХА и в десятки раз повысить оперативность в получении достоверной аналитической информации при производстве драгоценных металлов. Поскольку аналитический контроль производства платиновых металлов в настоящее время базируется, в основном, на недостаточно экспрессных методах, требующих перевода проб в удобную фазу для растворения, разделения и концентрирования компонентов [3], предлагаемая экспрессная методика РСФА представляется перспективной.

1. Патент РФ №2240543. 2004. Способ рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава вещества. //Макарова Т.А., Бахтиаров А.В., Зайцев В.А. Приоритет от 17.10.2002.

2. Зайцев В.А., Макарова Т.А., Барков А.В., Бахтиаров А.В., Москвин Л.Н. // Неразрушающий контроль состава полиметаллических руд и продуктов обогатительного цикла. «Цветные металлы». 2006, № 8, с. 60-67.

3. Карпов Ю.А., Карманников В.П., Харьков Н.Е., Барановская В.Б. // Проблемы производства платиновых металлов. Тезисы докл. XVIII Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, г. Москва, 2006 год, стр. 7-9.

Рентгенофлуоресцентный контроль состава и стабильности газочувствительных материалов на основе тонких плёнок из смесей этиопорфиринов меди (II) и кобальта (II)

*Бахтин А.В. *, Гольдштрах М.А. *, Носова Е.Б. **, Иваненко Н.Б. **, Ищенко А.А. **

**Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: aischenko@yasenevo.ru*

*** Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, 199004, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., 41-43*

Металлокомплексы порфиринов, позволяющие изменять газочувствительные свойства материала на их основе при замещении центрального атома металла и заместителей в порфириновом цикле являются перспективными материалами для создания газовых сенсоров. Установлено, что этиопорфирины переходных металлов являются оптимальными веществами для создания газочувствительных элементов сенсорного устройства определения аммиака и оксида азота (II). Определена величина относительной чувствительности тонких плёнок на основе этиопорфиринов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) в широком температурном интервале и дозируемых концентрациях аммиака от 2-100 ppm.

Плёнки металопорфиринов наносили вакуумным испарением на встречно-штырьевую систему электродов, находящихся на ситалловой подложке. Для контроля состава и стабильности полученных газочувствительных слоёв использовали метод РФА (NITON-XTL, Thermo-Fisher Scientific, 50 кэВ с энергетической дисперсией), позволяющий проводить неразрушающий контроль полученных материалов до и после экспозиции детектируемых газов.

РФА требует наличия стандартных образцов состава, содержание искомых компонентов в которых было бы установлено референтным методом. Для этого был выбран метод ААС, известный как наиболее доступный из высокоточных методов анализа. Применялся спектрометр А-2 (НПО “ИнтерФотоФизика”), обладающий как пламенным, так и электротермическим типом атомизации. Измерения проводились в электротермическом атомизаторе, при этом использовалась SR-коррекция (Смита-Хифти).

Показано, что метод РФА может быть использован для контроля состава и стабильности газочувствительных материалов при выборе оптимальных условий и концентраций компонентов при формировании тонких плёнок газочувствительных материалов на основе этиопорфиринов кобальта (II) и меди (II). Калибровочные кривые показывают наличие взаимнооднозначной зависимости проводимости и концентрации аммиака для ряда металлокомплексов порфиринов. Установлено влияние температуры и воздействия УФ - облучения плёнки на величину аналитического сигнала и положения его максимума.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-00686-а.

Практика микро-РФА: от анализа микроструктуры до сканирования макрообъектов

*Блохина Е.С., Klöck W.
Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, Taunusstein (Germany)
e-mail: e.blokhina@roentgenanalytik.de*

Обзор, посвященный энергодисперсионному микро-РФА (μ -EDXRF) широко используемому для качественного и количественного анализа различных объектов промышленного и бытового назначения, предметов старины и искусства, в современной криминалистике, в геохимии, для контроля загрязнения окружающей среды, в биологии, биохимии и во многих других областях.

Современные рентгеноспектральные приборы являются мощным универсальным средством для одновременного определения толщин многомерных покрытий, анализа состава отдельных слоев, сканирования распределения элементов по поверхности и вглубь образца. Использование вакуумной камеры и различных сменных фильтров позволяет снизить порог обнаружения исследуемых элементов до нескольких ppm, а также анализировать легкие элементы вплоть до натрия. Применение фокусирующей оптики дает возможность достичь латерального разрешения 20-30 мкм, что играет существенную роль при контроле современных производственных процессов в микроэлектронике и нанотехнологиях.

На конкретных примерах из различных областей применения показаны широкие возможности рентгеноспектрального метода микроанализа, необходимость использования тех или иных конструктивных особенностей оборудования и различных математических моделей обработки измерений для решения определенных измерительных задач.

Рентгеноспектральный анализ многослойных многокомпонентных ненасыщенных покрытий: теоретические основы и практическое приложение

Блохина Е.С.

Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, Taunusstein (Germany)

e-mail: e.blokhina@roentgenanalytik.de

Обзор, посвященный применению рентгенофлуоресцентного метода для одновременного измерения толщин и состава ненасыщенных слоев металлических и неметаллических покрытий в различных областях производства: от простейшего измерения толщин, например, коррозионно-защитных покрытий типа цинка на железе или золото-никелевых защитных слоев на проводниках печатных плат до полного анализа многослойных систем многокомпонентных сплавов, например, CdS/CuInGaSeS/Mo/Стекло, используемых в производстве солнечных батарей, или декоративных покрытий из сплавов драгметаллов.

Особенно важно использование аналитических моделей количественного расчета состава ненасыщенных слоев в случаях, когда пренебрежение конечностью толщины исследуемого образца может привести к существенному искажению результатов измерения. Одним из последних примеров является RoHS анализ («Restriction of Hazardous Substances Directive», принятая Евросоюзом в 2003 г. и вступившая в силу с июля 2006 г.) содержания таких элементов, как, например, свинец, ртуть или кадмий в припоях и сплавах на основе олова, используемых при производстве электротоваров и электроники, или в пластиковых изделиях, предназначенных для массового потребления.

На примерах конкретных промышленных приложений показан процесс получения результата полного анализа многослойных многокомпонентных покрытий, от теоретического моделирования до конечной реализации в измерительном оборудовании и программном обеспечении, приспособленных для различных групп пользователей и производственных задач.

Пробоподготовка в РФА

Борзенко А.Г.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: borzenko@environment.chem.msu.ru

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – широко используемый в аналитической практике метод анализа, характеризующийся хорошими метрологическими характеристиками, высокой экспрессностью и обзорностью. Метод позволяет определять практически все элементы Периодической таблицы (от бериллия до урана) в объектах, находящиеся в различных агрегатных состояниях.

Как и в большинстве других инструментальных методов анализа, современный уровень аппаратного оформления метода позволяет существенно минимизировать факторы, влияющие на погрешность измерения аналитического сигнала на заключительной стадии анализа. Обычно для достаточно высоких концентраций определяемого элемента в пробе и незначительной величине фонового сигнала эта погрешность не превышает десятой, а в некоторых случаях и сотой доли процента. Между тем, реальная погрешность анализа, как правило, превосходит вышеуказанную величину на полтора – два порядка и более. Основной причиной этого является погрешность, вносимая на этапе пробоподготовки.

Стадия предварительной подготовки проб является одной из наиболее трудоемких, длительных и ответственных стадий всего анализа в целом. Эта стадия вносит весьма существенный вклад в общую погрешность анализа. Огромное разнообразие анализируемых объектов не позволяет создать унифицированную процедуру, позволяющую учесть специфику всех решаемых задач. Кроме того, необходимо принимать во внимание и тот факт, что для построения градуировочных зависимостей в процессе количественного анализа требуется наличие образцов сравнения, адекватность которых анализируемой пробе во многом определяет правильность получаемых результатов. Часто это приводит к необходимости разработки специальных методик приготовления образцов сравнения.

В работе рассмотрены современные тенденции в области подготовки анализируемых проб к рентгенофлуоресцентному анализу. Проведен анализ основных источников погрешностей применительно к традиционным способам пробоподготовки в РФА: использование порошковых проб и прессовок, плавленых излучателей, прямой анализ твердых образцов и растворов, использование различных вариантов концентрирования аналитов из жидкой и газовой фазы.

РФА озерных осадков для исследования геохимических показателей палеоклимата Северо-Востока России

Борходоев В.Я., Минюк П.С.

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН,
г. Магадан, e-mail: borkhodoev_v@neisri.ru*

Комплекс геохимических и палеомагнитных данных получен по осадкам озер Эльгыгытгын (67°30' N, 172°05' E), Энгтери и Джульетта (63°10' N, 153°53' E), Гытгыкай (63°10' N, 176°45' E), Грант (60°44' N, 151°53' E). Среди геохимических характеристик исследованы содержания породообразующих и редких элементов, потери при прокаливании (ППП) и отношения между некоторыми элементами, в частности, индекс химического изменения (ИХИ) $[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)]$.

Озерные осадки представляют собой различные илы с размером частиц не более 50 мкм. Содержания компонентов варьировали в широких пределах, например, SiO_2 от 43,1 до 92,4%, а Fe_2O_3 от 1,0 до 25,5%. Образцы содержали органику, летучие компоненты, карбонаты и воду, поэтому их перед анализом прокаливали при 1000°C.

Основные породообразующие элементы определены на спектрометре СРМ-25 способом фундаментальных параметров [1]. Пробы осадков сплавляли при температуре 1000°C с тетраборатом лития в массовом отношении 1:1. Из истертого сплава формовали двухслойный излучатель на подложке из борной кислоты.

Редкие элементы определены на спектрометре VRA-30 способом стандарта-фона с использованием некогерентно рассеянной $K\alpha$ -линии Rh-анода РТ [2]. Пределы обнаружения по данной методике для Rb, Sr, Y и Zr - 4 г/т, для Nb - 3 г/т.

В результате исследования выявлены закономерности распределения геохимических характеристик в осадках различных озер, обусловленные климатическими факторами и условиями осадконакопления. Так, по распределению геохимических параметров установлено два сценария осадконакопления в озерах.

Первый сценарий характерен для озера Эльгыгытгын. Осадкам, сформировавшимся в теплые стадии, свойственны низкие концентрации TiO_2 , Al_2O_3 , MgO, Fe_2O_3 , малые величины ППП и ИХИ и высокие содержания SiO_2 , CaO, Na_2O , K_2O . Эти осадки содержат мало органики и слабо химически изменены. Для осадков холодных стадий наблюдается обратная зависимость.

Второй сценарий типичен для голоцена (первая стадия) остальных озер, где доминировало биогенное накопление. Эти отложения были сильно изменены. Для озер Гытгыкай и Гранд голоценовым илам свойственны низкие содержания Al_2O_3 , MgO, Fe_2O_3 и высокие SiO_2 , но для осадков озер Джульетта и Энгтери наблюдается обратная тенденция. Голоценовые осадки всех озер характеризуются низким содержанием TiO_2 независимо от их генезиса, размера, глубины и географического положения.

Во всех изученных озерных разрезах отмечена резкая смена геохимических характеристик на границе голоцена и плейстоцена. Уровень изменения геохимических параметров совпадает с изменениями магнитной восприимчивости. Такая тенденция наблюдается и для других стратиграфических рубежей плейстоцена, что является важным абиотическим критерием при расчленении озерных толщ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-05-00610).

1. Borkhodoev V.Ya. X-Ray Spectrom. 2002. V.31. P. 209-218.
2. Борходоев В.Я. Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. С. 226-233.

Экспрессная идентификация материалов

*Брытов И.А, Плотников Р.И.
«НПП Буревестник», ОАО, 195112, РФ, г. Санкт-Петербург,
Малоохтинский пр. 68*

Проблема идентификации и оценка надежности такой идентификации достаточно широко распространена; она встречается, например, при входном контроле сплавов и других материалов, в криминалистике - при сравнении разнообразных объектов (осколков стекла, полимерных материалов, пищевых продуктов и т.д.).

Уверенная идентификация материалов сложного состава часто является значительно более трудной проблемой, чем их количественный анализ. Различные подходы к процедуре идентификации рассматриваются в кластерном анализе.

Предложенная нами процедура идентификации материалов основана на результатах измерения интенсивностей линий их рентгеновских спектров.

Сравниваемые объекты рассматриваются как векторы, компонентами которых являются абсолютные или относительные интенсивности линий, отнесенные к собственным среднеквадратичным отклонениям. Среднеквадратичные отклонения могут быть найдены эмпирически, по результатам многократных измерений, оценены теоретически или заданы a priori.

Близость друг к другу изучаемых образцов оценивается по евклидовым расстояниям между векторами.

Для количественной оценки близости друг к другу многомерных векторов, отображающих исследуемые объекты, евклидовы расстояния между ними сравниваются с расчетным критическим значением, являющимся функцией числа компонент векторов, числа степеней свободы и заданной доверительной вероятности.

Приведенный алгоритм реализован в программе ИДЕНТИФИКАЦИЯ, которая позволяет провести многократные измерения интенсивностей выбранных спектральных линий до 10 сравниваемых образцов.

По результатам измерений рассчитываются средние интенсивности и погрешности измерений. Данные могут быть нормированы на скорость счета при заданной длине волны (например, на скорость счета линии главного компонента или рассеянного излучения).

Разработанная программа была опробована при идентификации некоторых монетных сплавов, пластмасс и ряда, распространенных в Санкт-Петербурге сортов чая.

Вычислительный блок программы может быть применен для идентификации произвольных объектов, с использованием характеристик, полученных любыми методами; при этом исходная информация может быть введена с клавиатуры или в виде текстового файла.

Элементный состав как маркер патологической трансформации наноструктурного каркаса биологической ткани

Вазина А.А.^{1,3}, *Аульченко В.М.*², *Забелин А.А.*³, *Колмогоров Ю.П.*⁴, *Корнеев В.Н.*¹,
*Кулипанов Г.Н.*², *Куприянова Т.А.*⁵, *Маевский Е.И.*¹, *Манушкин А.А.*¹, *Ланина Н.Ф.*¹,
*Летягин В.П.*⁶, *Найда О.В.*³, *Папантонопуло А.Н.*⁷, *Толочко Б.П.*², *Трунова В.А.*⁸,
*М.Р.Шарафутдинов*²

¹Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пуццоно, vazina@iteb.ru

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

³ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», Москва

⁴Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

⁵Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

⁶Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, Москва

⁷12-я городская клиническая больница, Новосибирск

⁸Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

В последнее десятилетие в качестве самостоятельного раздела патологии сформулировано понятие *микроэлементоза*, как класса болезней, обусловленных дефицитом или избытком жизненно необходимых элементов, избытком токсических микроэлементов, а также дисбалансом макро- и микроэлементов. *Нарушения гомеостаза элементного содержания* – отклонение в содержании химических элементов в организме, приводят к широкому спектру нарушений в состоянии здоровья человека. Микроэлементозы могут вызываться различными причинами как эндогенного, так и экзогенного характера.

Проведены широкомасштабные исследования различных эпителиальных тканей и эндотелия методами рентгеновской флуоресценции и дифракции с использованием синхротронного излучения. Выявлена высокая наноструктурная упорядоченность протеогликановых структур межклеточного матрикса эпителиальных тканей, обусловленная периодичностью прикрепления полисахаридных цепей к белковому кору протеогликанов; обнаруженная периодичность инвариантна для структуры протеогликанов эпителиальных тканей.

Обнаружено, что при взаимодействии с катионами металлов структура протеогликанов подвергается существенной трансформации. Показано, что кальций является основным элементом в минеральном составе ткани. Выявлен неизоморфный характер инкорпорирования катионов кальция в наноструктурный каркас ткани. Кальций, формируя мостики между карбоксильными и сульфатными группами полисахаридных цепей протеогликанов, меняет термодинамические параметры структурного каркаса межклеточного матрикса. Взаимодействие протеогликанов с катионами рассматривается как фактор, обеспечивающий модификационную адаптацию организма к широкому температурному диапазону окружающей среды.

Проведены исследования ткани молочной железы и респираторного тракта при онкологической трансформации. Выявлены значительные изменения элементного содержания тканей и необратимая трансформация структуры межклеточного матрикса.

Обсуждается роль минерализации протеогликанового каркаса межклеточного матрикса ткани в процессах нарушения структурного гомеостаза ткани, в частности, при инвазии и метастазировании. Спектр элементного содержания тканей в сочетании с данными рентгендифракционных исследований структуры может быть биомаркером и использоваться для диагностических и терапевтических целей наравне с маммографическими методами.

Работы выполняются при поддержке гранта РНЦ «Курчатовский институт» 2008-2009.

Определение фосфора в фосфорорганических соединениях рентгенфлуоресцентным методом

*Васильева Л.А., Гринштейн И.Л., Гурылев Э.А., Иванов М.В.
ООО «Аналит», С-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31 оф. 108,
Российский Научный Центр «Прикладная Химия», С-Петербург,
пр.Добролюбова, e-mail: 14 mi@analit-spb.ru*

Традиционно при определении фосфора в органических соединениях используют методы элементарного анализа. Например, когда небольшое количество анализируемого вещества сжигают в кварцевой трубке, а содержание фосфора определяют путем последующего взвешивания образовавшейся пятиоксида фосфора. При этом происходит разрушение анализируемого образца, и указанная процедура занимает длительное время.

Использование метода рентгенфлуоресцентного анализа (РФА) для определения содержания фосфора в органических соединениях позволяет избежать разрушения образца, а также существенно сократить время анализа.

В данной работе рассматривали различные варианты определения фосфора в фосфорорганических жидких образцах с помощью РФА: метод фундаментальных параметров и метод построения градуировочных зависимостей.

Измерения проводили с помощью энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного спектрометра EDX-700HS (Shimadzu). Измерения проводили при следующих условиях: коллиматор – 10 мм, атмосфера – воздух, напряжение – 15 кВ, ток – 100 мкА (Авто), мертвое время – 25%, экспозиция – 300 с, линия - $R_{K\alpha}$, энергия – 2,01 кэВ, диапазон интегрирования – 1,95 – 2,07 кэВ, учет фона – автоматический

Правильность процедуры оценивали, анализируя образцы с известным содержанием фосфора и рассчитывая степень правильности определения (R , %).

Наилучшие результаты были получены для градуировочных зависимостей, построенных по градуировочным образцам на основе растворов органических соединений фосфора, например: трифенилфосфита в 1,4-диоксане, и на основе ортофосфорной кислоты. Ортофосфорную кислоту удалось использовать в качестве стандартного вещества для приготовления градуировочных растворов только после того, как ее разбавили органическим растворителем. При этом использование ортофосфорной кислоты в качестве стандартного вещества для приготовления градуировочных растворов выглядит более предпочтительным благодаря ее доступности и дешевизне.

Степень правильности определения для различных фосфорорганических жидкостей представлена в таблице (R_1 – для градуировочной зависимости, полученной по растворам трифенилфосфита, R_2 – по растворам ортофосфорной кислоты).

№	Название образца	Содержание фосфора в образце, %	R_1 , %	R_2 , %
1	Диметилфосфористая к-та	28,1	94	98
2	Димефософон	14,9	99	100
3	Эфоран	9,2	96	102
4	Трифенилфосфит	10,0	-	101

Рентгеноспектральный анализ материалов, используемых в узлах трения

Вершинина Н.В.

Ростовский государственный университет путей сообщения,
г. Ростов-на-Дону, e-mail: VershNataly@mail.ru

Использование фрикционного полимерного материала в качестве тормозной колодки железнодорожного колеса приводит к усталостному разрушению поверхностного слоя стального колеса, связанному с водородным изнашиванием. Известно, что появление водорода в поверхностном слое колеса в процессе трения обусловлено интенсивным его выделением из полимерного материала в результате термодеструкции. В зависимости от температурного режима трения диффузия водорода происходит на разную глубину, при этом наибольшая его концентрация наблюдается в области, имеющей максимальную температуру.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ качественного элементного состава материала полимерной тормозной колодки, колеса и двух противоположных сторон частиц, которые в результате процессов выкрашивания и отслаивания отделяются от материала колеса, выполнен на рентгеновском спектрометре *СПАРК-1М* (НПП «Буревестник», ОАО, г. Санкт-Петербург). Спектрометр позволяет обнаружить наличие химических элементов от $21 Sc$ до $92 U$. Условия эксперимента следующие: напряжение на аноде рентгеновской трубки $25 kV$, диапазон сканирования $0.85 - 2.8 \text{ \AA}$ с шагом 0.005 \AA и экспозицией $2c$. Полимерная тормозная колодка, кроме полимерного связующего материала, армирующего компонента, вулканизатора (серы) и технического углерода, содержит следующие химические элементы: *Sr, Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cr* и *Ba*.

Рентгенофлуоресцентный анализ отслоившихся частиц колеса (размером от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в диаметре и толщиной до 1 см) показал, что их противоположные стороны имеют разный элементный состав: одна сторона имела элементный состав, идентичный составу стали колеса, а другая – кроме состава стали, содержала набор химических элементов, принадлежащих полимерному материалу. Полимерный материал, образовав тонкий слой, практически «приварился» к поверхности отслоившихся частиц стального колеса, что указывает на высокую температуру в зоне контакта поверхности колеса с полимерной тормозной колодкой в процессе торможения.

Проведенные исследования показали, что в результате водородного изнашивания отслаивающиеся частицы стального колеса прилипают к нагретой и размягченной (в процессе трения) поверхности полимерной тормозной колодки, некоторые из частиц в процессе последующего взаимодействия, возникающего при трении, просто вдавливаются в полимерную колодку. Таким образом, металл колеса как бы «намазывается» на поверхность полимерной тормозной колодки и достаточно прочно на ней удерживается. В результате образуется очень неравномерный металлический слой, состоящий из отслоившихся частиц колеса. Учитывая, что отслоившиеся частицы колеса имеют разные размеры и форму, а также по-разному закрепляются в полимерной колодке, то пара трения колеса с полимерной тормозной колодкой в течение некоторого времени переходит в пару трения колеса с полимерной тормозной колодкой и закрепленными в ней абразивными частицами, значительно увеличивающими интенсивность изнашивания стального колеса.

О формировании фона в длинноволновой области рентгеновского спектра флуоресценции

Горбунов М.С., Павлинский Г.В.

НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета

e-mail: pavlinsky@chem.isu.ru

В длинноволновой области процесс поглощения в окне рентгеновских трубок делает пренебрежимо малым вклад тормозного первичного спектра, рассеянного на образце, в формирование фоновой составляющей характеристического флуоресцентного излучения. Одним из компонентов фона в указанной области оказывается тормозное излучение свободных электронов (фото-, Оже и Комптоновские электроны), возникающих во флуоресцирующем материале.

Разработан алгоритм расчета спектрального распределения рассматриваемого тормозного излучения. Алгоритм предусматривает два возможных варианта. Первый из них предполагает, что тормозное излучение возникает в точке ионизации атома первичным фотоном. Этот вариант применим для спектральной области 12 – 18 Å⁰ (область флуоресцентных линий Na – F). Второй вариант рассматривает случай, когда точка возникновения тормозного фотона не совпадает с точкой появления свободного электрона (область флуоресцентных линий элементов с $Z < 9$).

Показано, что при толщине бериллиевого окна рентгеновской трубки 75 мкм тормозное излучение свободных электронов становится определяющим в формировании фона для области элементов с $Z < 11$ (Na). Если первичное излучение монохроматично (радиоактивные источники ¹⁰⁹Cd или ²⁴¹Am), то преобладающую роль в формировании длинноволнового тормозного излучения играют Комптоновские электроны. Для рентгеновских трубок, работающих при напряжении менее 60 кВ, основным в формировании фона становится тормозное излучение фото- и Оже электронов. Расчеты зависимости спектральной интенсивности тормозного излучения этих электронов от атомного номера вмещающей матрицы показали, что величина фона в существенной мере определяется элементным составом этой матрицы. При этом соотношение вкладов К – и L – фотоэлектронов, а также К – электронов Оже также является функцией длины волны тормозного излучения и атомного номера Z элемента, поставляющего электроны.

Расчетные величины интенсивностей тормозного спектра сопоставлены в Таблице с экспериментальными интенсивностями фонового излучения на линии NaK α для некоторых элементов и соединений. Эксперимент выполнен на рентгеновском спектрометре СРМ-25 при первичном излучении рентгеновской трубки с родиевым анодом и с бериллиевым окном толщиной 300 мкм. Напряжение на трубке 40 кВ.

Таблица.

Сопоставление расчетных величин интенсивности тормозного излучения и экспериментальных величин фона некоторых элементов в области NaK α –линии.

Элементы	Al ₂ O ₃	S	Ti	Fe	Cu	MoO ₃
Расчет	0.3	2.1	0.9	1	0.9	0.5
Эксперимент	-	2.1	1.2	1	0.8	0.7

Сопоставление данных расчета и эксперимента свидетельствует об удовлетворительном их согласии. Наблюдаемые расхождения возможно связаны с влиянием на результаты эксперимента процессов неполного сбора заряда в проточном пропорциональном детекторе.

Рентгенофлуоресцентный анализ окислов и солей по относительным интенсивностям линий компонентов

*Григорьева И.В., Ильин Н.П., Новикова М.П.
НПП «КВАНТ», Москва, e-mail: nilyin-rsa@mail.ru*

Анализ сложных окислов и солей связан с определенными трудностями, обусловленными высокими требованиями к точности определения содержания компонентов при их высоких концентрациях в порошковых пробах. Подготовка излучателей анализируемой пробы и необходимых нескольких образцов сравнения требует значительного времени. При больших концентрациях определяемых элементов существенны матричные эффекты и для получения правильных результатов требуется несколько образцов сравнения.

Предложено использовать показанную ранее в работе [1] линейную зависимость относительных интенсивностей спектральных линий компонентов в сталях от отношения их содержаний. В этом случае не играет роль пробоподготовка, плотность и поверхность излучателя, его установка в спектрометр, режимы работы. Линейность ГХ наблюдалась во всем интервале концентраций не только для тонких слоев, но и для массивных образцов. Матричные эффекты отражаются на наклоне ГХ, не влияя на линейность. При этом появляется возможность использовать минимальное (до одного) образца сравнения или обходиться без них для бинарных систем.

В докладе приводятся аналитические материалы, подтверждающие линейную зависимость как общее свойство, а не частный случай.

Рассмотрены опубликованные данные [2] по анализу систем CuO-NiOH_2 , CuO-ZnO , для которых построены ГХ, имеющие параболическую форму, что требует введения поправок при анализе по $K\beta$ линиям до 1,5–2,4. Результаты были пересчитаны по относительным интенсивностям и дали линейные ГХ для этих систем.

Для подтверждения эффективности и универсальности такой методики анализа были подготовлены и проанализированы на спектрометре «СПАРК-1» (трубка Au-25кВ) мелкодисперсные порошки смесей окислов и солей $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$; $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; $\text{ZnO-(NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O)}$; $\text{Zn}_{\text{мет}}\text{-(NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O)}$; $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_x\text{-(PbO)}_{1-x}$ по 8 образцов с содержаниями от 1% до 95%. Компоненты подобраны с максимальной разницей в массовых коэффициентах поглощения (для ZnKa в Zn 48,9, в Ni 306, в Fe 255 $\text{см}^2/\text{г}$; для CuKa в Cu 53,7, в Fe 308 $\text{см}^2/\text{г}$; для CoKa в Pb 341 $\text{см}^2/\text{г}$). Подготовка излучателей сводилась к произвольной насыпке порошка на подложку, без прессования и связующего наполнителя. Количество порошка менялось от 6 до 200 мг.

Показана независимость относительных интенсивностей от количества анализируемой пробы.

Получены линейные ГХ для всего интервала содержаний в этих системах.

Выводы: Разработанная методика анализа порошковых проб многокомпонентных окислов по относительным интенсивностям позволяет проводить количественный анализ без пробоподготовки при произвольном количестве пробы по линейной ГХ с минимальным количеством ОС, а для бинарных соединений - без ОС. Подтверждена установленная линейная зависимость для массивных образцов с большими матричными эффектами, что дает основание считать её общей закономерностью при РФА.

1. Ильин Н.П. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т.70. №6. С.3–10.
2. Bent H. Spectrochimica Acta. P.B. 1972. Februari. Vol. 27B. № 2.

Информативность рентгенофлуоресцентного анализа порошков сухого молока

*Гуничева Т.Н., Паикова Г.В.
Институт геохимии СО РАН, 664033, г. Иркутск, а/я 4019,
ул. Фаворского 1а, e-mail: tng@igc.irk.ru*

Привлечение результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) порошков сухого молока для изучения влияния антропогенного воздействия на состояние окружающей среды является новым для экологической биогеохимии направлением. Результативность решения этой задачи априори будет определяться набором аналитов, пределами обнаружения и метрологическими характеристиками методики РФА. Порошки сухого молока являются нетипичными для РФА вследствие сложного биоорганического компонентного состава, низкого суммарного содержания минеральных компонентов и из-за отсутствия многокомпонентных стандартных образцов (СО) порошков состава сухого молока. Использование искусственных смесей не реализуемо из-за недоступности наполнителя, удовлетворяющего требованиям к чистоте.

В предлагаемом сообщении представляются данные по информативности разработанной методики РФА порошков сухого молока, реализованной на рентгеновском с волновой дисперсией спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker (Германия) в вакуумном режиме. Основными достоинствами методики являются простота пробоподготовки, не требующей деструкции (сухой или кислотной) проб, использование для градуировки стандартных образцов растительных материалов, отсутствие ограничений на жирность молока, исключение необходимости обезжиривания молока. Излучатели из порошка сухого остатка молока массой 4 г прессовали под давлением 4 тонны при комнатной температуре.

При определении элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr изучено влияние выборки градуировочных образцов, поправки на поглощение и взвешенного регрессионного метода, используемого при оценке параметров калибровки.

Показывается, что включение в градуировочную выборку, кроме стандартных образцов состава растительных материалов, аминокислот и белков и использование α -коррекции позволили снизить предел обнаружения для элементов Al, Si, Mn, Cu, Ni и Zr до $n \times 10^{-5}$ ($n=3-5$). Для элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Rb и Sr определяемые содержания в порошках сухого молока значительно выше границы количественного определения.

Иллюстрируется перспективность использования результатов РФА порошков сухих остатков молока для многоплановых интерпретаций в биогеохимии окружающей среды.

Сканирующий рентгенофлуоресцентный микроанализ геологических образцов с использованием синхротронного излучения

Дарьин А.В.

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, e-mail: avd@uiggm.nsc.ru

Первые эксперименты по применению синхротронного излучения (СИ) для элементного анализа были проведены в ИЯФ СО АН в 1976 г. (оценены МДК солей Zn (~15 ppb) и Au (~70 ppb) в водных растворах). В период 1980-1985 гг. выполнено большое количество методических работ по РФА на пучках СИ из накопителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4. Оценены пределы обнаружения для образцов с силикатной матрицей: 30 – 50 ppb (Ru, Rh, Pd, Ag), 50 – 100 ppb (Rb, Sr, Y, Zr, Nb). Уникальные работы по определению тяжелых элементов с возбуждением К-серий жестким монохроматизированным излучением с энергией > 80 кэВ проведены на ВЭПП-4, пределы обнаружения - 0.1 – 0.5 ppm (Ba, РЗЭ, Os, Ir, Pt).

Таблица 1. Виды аналитических работ, проводимых на накопителе ВЭПП-3.

Аналитическая мода	Аналит	ПО, г/т	Примечание
Панорамный анализ позволяет определять содержание более 40 элементов в большинстве типов геологических образцов. Анализ проводится в несколько стадий с использованием энергий возбуждения 12-15; 20-24 и 40-42 кэВ.	P, S, Cl, K, Ca, Ti V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I Ba, La, Ce, Nd, Sm Pb, Bi, Th, U	300 – 50 50 – 5 5 – 0.5 0.5 – 0.1 0.1 – 0.5 0.5 – 3 0.5 – 5 0.5 - 2	Пределы обнаружения зависят от условий анализа – энергии возбуждения, типа матрицы и т.д.
Селективный анализ – определение группы соседних элементов	Ru, Rh, Pd, Ag Th, U	0.05 0.5	Используется дисперсионный фильтр
Сканирующий анализ – изучение поверхностного распределения с разрешением ~ 50 мкм.	Элементы от Р до легких РЗЭ по К-сериям	1 – 100	Возможен анализ тяжелых (Тl, Th, U) по L-сериям

Высокая интенсивность, естественная поляризованность, малая угловая расходимость и непрерывный спектр СИ позволяют проводить локальный и сканирующий микроанализ с пространственным разрешением ~ 50 мкм. Набор анализируемых элементов, диапазон концентраций и пределы обнаружения определяются выбором условий анализа. Проведены многочисленные сканирующие исследования геологических и природных образцов: керны донных осадков озер Центральной Азии, железомарганцевые корки и конкреции Тихого океана, шлифы и спилы горных пород, природные и синтетические алмазы, минеральные зерна, древесно-кольцевые последовательности и т.д.

В Сибирском НИИ метрологии в 2006 г. аттестована методика выполнения измерений «Определение элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения»

Работа поддержана грантами РФФИ (06-05-64365-а, 06-05-64931-а, 07-05-92103-ГФЕН_а) и интеграционными проектами СО РАН (№7, №108).

К теоретическому учету межэлементных влияний и величины поверхностной плотности при рентгенофлуоресцентном анализе пленочных образцов

Дуймакаев Ш.И., Игнатова Ю.А., Сорочинская, А.Л., Цветянский М.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: ahcik@mail.ru

Метод РСФА является наиболее перспективным для анализа элементного состава слоев «микронных» толщин, не доступных зондированию в рамках оже-, фотоэлектронной, рентгеновской (с протонным и электронным возбуждением) спектроскопии.

Однако отсутствие стандартных пленочных образцов (и исключительная сложность изготовления градуировочных ненасыщенных слоев в лабораториях) резко ограничивает возможности использования существующих способов РСФА. В связи с этим повышается роль способов, основанных на теоретическом учете матричных эффектов, величина которых зависит от толщины исследуемой пленки.

Применительно к РСФА ненасыщенных (пленочных) образцов по аналогии с работой [1] обоснованы уравнения связи вида:

$$I_i^{испр} = I_i^{изм} \frac{1 - \sum_{j=1}^n \alpha_{ij}^* \Delta C_j}{1 + \alpha_{im} \Delta m}; \quad (1)$$

где α_{ij}^* - коэффициенты межэлементных влияний, характеризующие относительное изменение интенсивности флуоресценции элемента i при единичном изменении только самого содержания влияющего элемента j (т. е. коэффициенты, вычисленные в идеализированном предположении постоянства поверхностной плотности m образца);

$\alpha_{im} = \frac{1}{I_i} \cdot \frac{\partial I_i}{\partial m}$ - коэффициенты влияния поверхностной плотности образца.

Эксперимент на математической модели в приближении возбуждения флуоресценции смешанным рентгеновским первичным излучением подтвердил корректность развиваемого подхода. Относительная среднеквадратичная погрешность по данным 15 определений каждого элемента составила соответственно 0,07%, 0,06%, 0,06%, 0,11%.

Элементами образцов служили Cr, Fe, Ni, Ir . Диапазон изменения содержания элементов в «анализируемых» образцах 20-25% (Cr, Fe, Ni), 25-40 % (Ir), диапазон изменения поверхностной плотности образцов – 0,00007 – 0,0002 $г/см^2$. Коэффициенты межэлементных влияний находили путем численного дифференцирования с использованием модели «сжимаемого образца» [2]. При этом значение приращения ΔC_j влияющего элемента принято 0,0045 (0,45%). Приращение поверхностной плотности на этапе расчета коэффициентов влияния α_{im} (при фиксированном элементном составе образца) принято 0,00005 $г/см^2$. Значения искомых содержаний C_i определяли с использованием уравнений вида (1) и метода итераций.

1. Дуймакаев Ш.И., Тарнопольский М.Г., Дуймакаева Т.Г., Шполянский А.Я. // Заводская лаборатория. 1993. №11. С. 16-19.

2. Дуймакаев Ш.И., Тарнопольский М.Г., Дуймакаева Т.Г., Шполянский А.Я. // Заводская лаборатория. 1994. №4. С. 18-20.

Вариант способа теоретических поправок в модели «сжимаемого образца» с переменными коэффициентами межэлементных влияний

Дуймакаев Ш.И., Сорочинская М.А., Игнатова Ю.А., Цветянский А.Л.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: ahcik@mail.ru

При значительном отличии элементного состава проб от состава образца сравнения коэффициенты α_{ij} , характеризующие влияние элементов j на интенсивность линии элемента i , могут существенно изменяться. Поэтому необходимо вносить поправку на зависимость величины α_{ij} от элементного состава проб.

Применительно к РСФА насыщенных образцов в рамках модели «сжимаемого образца» по аналогии с работой [1] обосновано уравнение связи вида

$$I_i^{испр} = I_i^{изм} \left(1 - \sum_j \left(A_{ij} + \frac{1}{2} \sum_k \alpha_{ijk} \Delta C_k \right) \Delta C_j \right); \quad (1)$$

где A_{ij} - коэффициенты межэлементных влияний для образца сравнения, α_{ijk} - коэффициенты, определяющие изменение величины поправки за счет изменения концентрации k -того элемента.

Эксперимент на математической модели в приближении возбуждения флуоресценции смешанным рентгеновским первичным излучением подтвердил корректность развиваемого подхода.

Элементами образцов служили Ni, Zn, Ge, Mo . Коэффициенты межэлементных влияний находили путем численного дифференцирования с использованием модели «сжимаемого образца». Диапазон изменения концентраций элементов в анализируемых образцах 20-25% (Ni, Zn, Ge), 25-40% (Mo). Состав образца сравнения 22,5(Ni), 22,5(Zn), 22,5(Ge), 32,5(Mo) Расчет концентраций проводили методом последовательных приближений (5 приближений).

При незначительных вариациях состава образцов относительная среднеквадратическая погрешность результатов анализа составила 0,06% по данным 60 определений (использование постоянных коэффициентов межэлементных влияний в тех же условиях дает погрешность 0,02%). Однако при значительном отличии элементного состава проб от состава образца сравнения (10-35% (Ni, Zn, Ge), 15-50% (Mo)) вариант способа теоретических поправок в модели «сжимаемого образца» с переменными коэффициентами межэлементных влияний дает $\sigma = 0,6\%$ (в то время как использование постоянных коэффициентов межэлементных влияний в тех же условиях дает $\sigma = 15,2\%$).

1. Величко Ю.И., Калинин Б.Д., Межевич А.Н., Плотников Р.И., Ревенко А.Г. // Заводская лаборатория. 1977. №4. С. 437-442.

Учет вариаций физико-химических свойств пленочных излучателей способом внутреннего стандарта

Ерохина М.А., Карпукова О.М.

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: rfa@chem.isu.ru

Анализ малых количеств вещества (проб биосубстратов, концентратов и т. п.) является важной проблемой аналитической химии. При рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) таких проб излучатели можно готовить в виде полимерной пленки, в которую введен анализируемый материал [1]. Физико-химические свойства пленочных излучателей зависят от условий их приготовления. Оценена возможность применения способа внутреннего стандарта для учета вариаций свойств пленочных излучателей, полученных введением зол биоматериалов в метилцеллюлозу (МЦ). Аналитами являлись Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr; пределы изменения их содержания в пробах зол составляли соответственно, %: 0,7-6, 1,3-18, 3-42, 1-12, 0,3-3, 0,3-6, 0,01-0,5, 0,004-0,05; элементами сравнения служили Ga и V. Отношение массы золы к массе МЦ в пленке изменялось от 1:5 до 1:10; содержание каждого внутреннего стандарта в ней равнялось ~ 0,4 %; значение поверхностной плотности (P_s) излучателей варьировало от 2 до 6 мг/см². Аналитическими линиями указанных элементов служили K α -линии.

Теоретически установлено, что погрешности определения Mg и P способом прямого внешнего стандарта (коэффициент вариации $V_{\text{ПВС}}^{\text{т}}$) составляют соответственно 7 и 18 %; для остальных аналитов они равны 30-40 %. Основными источниками погрешностей являются вариации P_s (Sr, Zn, Fe, Mn); химического состава и P_s (K, Ca, P); химического состава (Mg). В результаты РФА способом внутреннего стандарта дополнительную погрешность вносит различие поглощения пленкой излучения сравниваемых линий. Показано, что погрешности $V_{\text{ВС}}^{\text{т}}$ определения P и Mg классическим способом внутреннего стандарта соответственно в 1,5 и 5,5 раз больше, чем способом прямого внешнего стандарта; для других аналитов значения $V_{\text{ВС}}^{\text{т}}$ изменяются от 1,3 до 16 %. Погрешность $V_{\text{ВС}}^{\text{т}} = 1,3$ % получена при определении Zn с оптимальным для него элементом сравнения Ga. Наиболее полный учет вариаций физико-химических свойств пленочных излучателей обеспечивает комбинированный способ внутреннего стандарта [2]: значения $V_{\text{КВС}}^{\text{т}}$ равны 1-5 % и не зависят от выбора элемента сравнения.

Экспериментальные оценки погрешностей $V_{\text{ПВС}}^{\text{э}}$ совпали с теоретическими для Sr, Zn и P; для Mg они в 3,7 раза больше, а для остальных аналитов в 2-3 раза меньше значений $V_{\text{ПВС}}^{\text{т}}$. Наиболее вероятной причиной этого несоответствия является использование гомогенной модели пленочного излучателя при расчете теоретических интенсивностей, в то время как реальные пленки были гетерогенными. Различие теории и эксперимента минимально для комбинированного способа внутреннего стандарта: значения $V_{\text{КВС}}^{\text{э}}$ составляют 2-6 % и не превышают внутрилабораторной прецизионности результатов анализа.

1. Патент № 2239170 РФ. Способ изготовления синтетических стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / *Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова, О.В. Кузнецова, В.А. Козлов.*
2. *Карпукова О.М., Смагунова А.Н., Обольянинова В.Г., Вавилова О.В. // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т. 34, № 11. – С. 2085-2089.*

Панорамный РФА на спектрометре ЭДПРС-1

Жалсараев Б. Ж.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: bato@geo.buryatia.ru

На энергодисперсионном рентгеновском спектрометре ЭДПРС-1 с поляризованным излучением налажен высокопроизводительный панорамный (многоэлементный) анализ на 33 элемента без расхода дорогостоящих реагентов, газов и без особых требований к помещению и пробоподготовке.

Применение поляризации позволило на порядок снизить фон рассеянного от пробы тормозного излучения. При анализе элементов от палладия до неодима-самария по линиям К-серии практически нет помех от других элементов. Также нет проблем, связанных с растворимостью минералов и параметрами проб, влияющими на результаты анализа другими методами. Спектры наглядны. Методика обработки позволяет минимизировать влияние эффектов избирательного возбуждения и поглощения.

В последние годы проведен большой объем методических работ и сравнительных анализов на разнотипных спектрометрах ЭДПРС-1 и VRA-30. Оценены пределы обнаружения элементов, воспроизводимость и другие характеристики (см. табл.).

Спектрометр, условия анализа	Элементы	Предел определения, ppm	Воспроизводимость результатов, %	Анализируемый материал, навеска
ЭДПРС-1, панорамный анализ на 33 элемента за 5-10 минут. Анод – W, ускоряющее напряжение 55 кВ, поляризатор – алюминий.	Mn, Fe, Ni	1000	10 - 15	Горные породы, руды, почвы, донные осадки, растения, зола (порошок 100 - 200 меш, 5 грамм).
	Cu, Zn	100, 30- 40	7 - 10	
	As, Se, Br	5 - 10	5 - 15	
	Rb, Sr, Y, Zr, Nb,	2 - 1	3 - 6	
	Mo	1 - 2	3 - 8	
	Pd, Ag, Cd	0.5 - 0.8	3 - 8	
	In	3 - 4	5 - 10	
	Sn, Sb, Te, I	1 - 3	3 - 10	
	Cs, Ba, La	3 - 5	3 - 10	
	Ce, Nd	5 - 8, 20	4 - 15	
	Pb, W, Hg, Bi	7 – 30 - 50	8 - 20	
	Th, U	20 - 30	15 - 20	
VRA-30, 10 мин Анод-Rh, 40 kV	Fe	500	4 - 8	То же
	Ni, Cu, Zn, Ga, W	10 – 15 20- 30	5 – 10 10 - 15	
	As, Se, Pb, Bi, Th	3 – 5 5- 20	5 – 10 10-15	
VRA-30, 10 мин Анод- Rh, 50 kV	Rb, Sr, Y, Zr, Nb,	2 - 3	2 - 5	То же
	Th	15 - 20	10 - 15	

Достоинства поляризационных спектрометров – высокая производительность (200-300 элементопределений/час) и информативность (30-50 элементов за 1-3 приема). Они удобны для рутинных анализов больших массивов геологических и экологических проб. На лучших приборах пределы обнаружения составляют доли ppm в диапазоне атомных номеров 20–50.

Уточнение содержаний Sr, Zr, Ba, Ce в стандартных образцах методом РФА

Жалсараев Б.Ж., Ринчинова Ж.Ш.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: bato@geo.buryatia.ru

Качество анализа сильно зависит от качества стандартных образцов состава (СОС). Появление высокочувствительных методов анализа пока слабо отразилось на качестве российских СОС. На Sr, Zr, Ba, Ce не аттестовано от 25% до 60% СОС горных пород и природных сред. Мало данных по их переаттестации, мало новых СОС.

При оценке метрологических параметров спектрометра ЭДПРС-1 и отладке методик анализа примесных элементов по способу стандарта-фона расхождения с аттестованными значениями в целом оказались малы, но есть и случаи больших отклонений. Выборка таких проб приведена в таблице (данные по 100 пробам - в докладе). Для сравнения здесь приведены данные по габбро СГД-2 и четырем китайским СОС. Содержания даны в г/т, пустые клетки – не аттестованные значения.

Данные	Sr		Zr		Ba		Ce	
	наши	атт	наши	атт	наши	атт	наши	атт
Меймечит ДВМ	37,2	35	40,3	50	19,5	40?	15,6	
Гранит ДВГ	165	140?	73	70	70	70	50	50
Карбонатит	4220	4600?	220	230	420		443	470
Кварцит Кв-1	< 2		< 1		1,6		< 1	
Габбро Мо-3	1240	1040?	23,6		87	110	15,2	
Мариуполит МЩ2	74	120?	844	700	100	170?	222	
Луяврит МЩ-4	800	800	2900		816	800	647	
Перидотит Му-1	14,5	50?	4,0		9,2	66?	< 2	
Кимберлит Му-4	345	280?	82,1	83	290	250	70	
Тер. Глина СДО-1	450	510	86		3820	3300?	23	
Вулк. Ил СДО-3	980	1400?	167	170	1430	1300	39,4	
Гранит СГ-1А	14	20?	710	690	4,2	19?	62	62
Гранит СГ-3	8,3	8	468	470	65	90	88	90
Известняк Си-1	77	94?	5,4		31		6,2	
Известняк Си-2	410	500?	31,4	26	46,8	60?	12,2	18?
Доломит Си-3	36,4	46	65,2	80	372	410	24,3	
Святоносит Ссв-1	5350	5200	180	185	7270	6900	223	219
Зола углей Зук-1	3400	3300	100	119	2700	2250?	37	38
Габбро СГД-2	2270	2240	218	219	1610	1520	153	163
Sediment Gsd10	27,4	25,3	73,2	71	42,8	42	40,6	38
Soil Gss4	84	77	512	500	217	213	131	136
Soil Gss5	41,2	41,5	256	272	305	296	87	91
Soil Gss7	25,1	26	300	318	194	180	101	98

Для всех типов горных пород и почв строили общие градуировки. При этом для Ce и Zr суммарная погрешность составила порядка 6% в диапазоне содержаний от 20 до 2000 г/т. Для Sr и Ba погрешность больше почти в 2 раза. Видимо, это обусловлено в значительной степени ошибками аттестации этих элементов в части проб.

Требующие уточнения (на наш взгляд) данные отмечены вопросительным знаком. Наиболее заметны расхождения для карбонатных, ультраосновных пород и донных осадков. Для РФА на ЭДПРС определение содержаний Sr и Ba выше 5-8 г/т в этих и других типах проб особой сложности не представляет.

Об интерпретации моделей крупности в рентгенофлуоресцентном анализе

Загородний В.В.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Киев, Украина, e-mail: zww@univ.kiev.ua

Зависимость интенсивностей аналитических линий флуоресцентного излучения от размеров частиц излучателей является одним из основных факторов, влияющих на точность результатов рентгенофлуоресцентного анализа порошковых материалов. Стандартные методы гомогенизации таких материалов не всегда пригодны. Разработка теоретических методов учёта размера частиц—задача актуальная. Существующие теории учёта крупности базируются на определённых предположениях относительно характера дискретности частиц и распределения их в пробе. В настоящей работе предпринята попытка описания решения такой задачи, опираясь на теорию меры и интеграла Лебега-Стилтьеса. Как известно, интеграл Лебега-Стилтьеса определён на совокупности множеств, для которых заданы операции объединения, пересечения и разности—так называемых борелевских или σ -кольцах. На борелевских множествах существуют действительные аддитивные функции—борелевские меры μ . Для любой μ -измеримой функции f интеграл Лебега-Стилтьеса $\int_E f d\mu$ означает усреднение по мере

множества E , где мера задана. Размер частиц можно считать множествами числовой оси, т.к. каждой частице можно поставить в соответствие число—её размер. Все множества числовой прямой являются борелевскими, а потому измеримы относительно любой меры Лебега-Стилтьеса. Таким образом, для рассматриваемых множеств классов крупности справедливы утверждения теории меры и измеримых функций, заданных на этих множествах. Рассматривается применение такого подхода к теории Berry-Furuta-Rhodes. В этой теории предполагается, что все частицы имеют одинаковый средний размер \bar{a} . Образец разбивают в сечении на множество горизонтальных слоёв. Выведено выражение для усреднённого излучения из $(i+1)$ слоя:

$$(I_f)_{i+1} = I_0 \bar{J}_i \bar{J}'_i n_f \bar{a} F(\bar{a}) \quad . \quad \text{Введя обозначение } \Phi(\bar{a}) = I_0 \bar{a} F(\bar{a}) n_f, \text{ интенсивность}$$

излучения от флуоресцирующей фазы можно записать в виде: $I_f = \Phi(\bar{a}) \sum_{i=0}^n [\bar{J}_i \bar{J}'_i]^i$ как

сумма по всем слоям. Выражения для пропуска слоёв \bar{J}_i, \bar{J}'_i находят через известные параметры: η, C_n, C_f и функцию плотности биномиального распределения флуоресцирующих и нефлуоресцирующих частиц на пути излучения. Можно говорить об одной функции распределения на пути излучения, $J(a)$, сделав поправку на разность поглощающих характеристик для соответственно первичного и флуоресцентного излучений. Функцию $J(a)$ можно представить как производящую функцию для меры Лебега-Стилтьеса, и эта функция является функцией распределения меры $\mu(a) = dJ(a)$, заданной на кольце множеств частиц. Суммируя по всем слоям, интенсивность первичного излучения, прошедшего i слоёв получаем в виде

$$I_n = \sum_{i=0}^n \Phi(a) J(a) = \int_E \Phi(a) dJ_i(a), \text{ а для флуоресцентного излучения } I_f = \int_{E_1} I_n dJ_i(a), \text{ где}$$

E, E_1 описывают распределение частиц на пути излучения флуоресцирующих и нефлуоресцирующих частиц, а интегрирование проводят по распределению меры частиц на пути излучения.

Возможности РФА гетерогенных технологических смесей

Загородний В.В.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Киев, Украина, e-mail: zww@univ.kiev.ua

На примере многокомпонентных сердечников сварочных порошковых проволок рассмотрены возможности РФА гетерогенных технологических материалов. Для выбора способа расчёта массовых долей оценивали величины межэлементных влияний. В группе не менее 50 проб на длинах волн аналитических линий определяемых элементов рассчитывали параметры: дополнительное возбуждение излучением матрицы; величины эффекта поглощения; эффективные длины волн первичного спектра; массовые коэффициенты поглощения первичного и флуоресцентного излучений смесями; поправки на поглощение и дополнительное возбуждение. Установлено преобладание абсорбционных эффектов, величины дополнительного возбуждения матрицей на порядок меньше эффектов поглощения, поправка на подвозбуждение близка к единице. При пренебрежении ею потеря точности не превысит допустимых требований к точности контроля. Эффективные длины волн первичного спектра ряда определяемых элементов непостоянны и зависят от химического состава, в первую очередь, от содержания ближайших соседних элементов, что обусловлено селективным поглощением первичного излучения этими элементами. Установлено, что эффективные длины волн связаны со скачками поглощения соседних «мешающих» элементов в поглощающих характеристиках определяемых элементов. Эта связь имеет различный характер и зависит от перераспределения вкладов участков первичного спектра в возбуждение флуоресценции определяемых элементов. Для расчёта массовых долей предложено использования трёх уравнений связи: α -коррекции; упрощенного способа МФП с эффективной длиной волны; способ $\Delta\mu$ -коррекции. Они являются приближёнными вариантами МФП. Расчётные выражения МФП предназначены для гомогенных материалов, технологические смеси являются рудоминералометаллическими композитами, где гранулометрический состав отдельных компонентов может изменяться в пределах технических условий. Это может оказывать влияние на результат анализа. Традиционные способы гомогенизации не пригодны из-за наличия фаз, не поддающихся стандартным методам пробоподготовки. В стабильном процессе, однако, гранулометрический состав компонентов можно считать постоянным. Предложено выполнять РФА прессованных полидисперсных таблеток-излучателей порошков непосредственно после приготовления смесей. Представительность обеспечивают 8-10 излучателей из разных мест смеси с предварительным домешиванием после отбора. Для коррекции нулевых приближений теоретические и экспериментальные интенсивности связывали полиномами первой степени. Рассчитывали средние относительные погрешности отклонения массовых долей, вычисленных по уравнениям связи, от установленного их содержания в контрольных смесях, как оценку правильности. Наименьшие значения погрешностей достигнуты способом $\Delta\mu$ -коррекции. Изложенные результаты положены в основу методик РФА ряда технологических сварочных композиций. Метрологическая аттестация способа расчёта массовых долей $\Delta\mu$ -коррекцией подтвердила, что P_T и P_B не превосходят нормируемых величин.

Разработка методических подходов для анализа мышечных тканей методом рентгено-флуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения

В.В. Зверева, В.А. Трунова

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3.*

Содержание одних и тех же элементов в биотканях зачастую варьирует на несколько порядков величины - в зависимости от типа ткани и ее состояния (патология), поэтому для определения концентраций элементов используются разные биостандарты, в которых содержание элементов близко к их содержанию в образце, биологическая матрица стандарта при этом может быть не идентичной исследуемому материалу. Возникает вопрос: правомерно ли использование стандарта с матрицей отличной от биоматрицы образца, и при каких условиях это возможно?. С этой целью для каждого из используемых международных стандартных образцов: NIES №6 (мягкие ткани моллюска, мышцы), NIST 1566 (мягкие ткани устрицы), NIST 1577 и NCS ZC 85005 (ткани бычьей печени), IAEA A-13 (кровь животных), NIES №2 Freeze-dried human serum (сыворотка крови человека) были рассчитаны коэффициенты относительной спектрометрической чувствительности (R_{is}) по отношению к комптоновскому пику для каждого из определяемых элементов [1, 2], построены кривые относительной спектрометрической чувствительности. Измерения проводились на станции элементного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ, ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН); энергия возбуждения: 13, 18 и 20 кэВ. При сравнении кривых относительной чувствительности, например, для стандартных образцов Bovine liver NIST 1577 (ткань печени) и Mussel NIES №6 (мягкие ткани моллюска), было обнаружено, что они практически совпадают. Значимые отличия ($n=5$, $P=0.95$) в величинах R_{is} для этих двух стандартов наблюдаются только для К, хотя содержание некоторых элементов в них отличается на порядок величины; матрица одного стандарта представляет собой органическую составляющую ткани печени быка, другого – мышечной ткани моллюска. Таким образом, использование стандарта ткани печени правомерно для определения содержания элементов в мышечных тканях (за исключением К), наряду со стандартом NIES №6.

Толщина исследуемых образцов варьирует в зависимости от типа исследуемой ткани, кроме того, исследуется биопсийный материал (его количество ограничено). Толщина образца при РФА анализе является критическим фактором и должна быть определена для каждой группы элементов [3]. При исследовании влияния плотности излучателя на величины коэффициентов относительной чувствительности (на примере стандартного образца ткани печени) было выявлено, что область элементов от Mn до Zn испытывает наименьшее влияние изменения плотности таблетки стандарта (энергия возбуждения 17 кэВ) при нормировании площадей пиков определяемых элементов на пик комптоновского рассеяния. Значимые отличия в величинах коэффициентов относительной чувствительности (R_{is}) при изменении поверхностной плотности излучателя от 14.9 до 45.8 мг/см² наблюдаются для К, Са, Fe и Rb.

1. E.D. Greaves, G. Bernasconi, P. Wobrauschek, C. Strelt, Spectrochimica Acta B 52 (1997) 923 – 933.
2. L.M. Marco, E.D. Greaves, J. Alvarado, Spectrochimica Acta B 54 (1999) 1469-1480.
3. R. Al-Merey, J. Karajou, H. Issa, Applied Radiation and Isotopes 62 (2005) 501–508.

К рентгеноспектральному флуоресцентному анализу пленочных образцов на основе регрессионных уравнений связи без привлечения специальной поправки на величину поверхностной плотности

*Игнатова Ю.А., Сорочинская М.А., Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: ahsik@mail.ru*

В работе [3] применительно к РСФА «ненасыщенных» образцов в рамках подхода [1,2], основанного на использовании выражения для величины превышения δ (по сравнению с единицей) в нормировочном множителе $(1+\delta)$ к величине интенсивности флуоресценции элемента A с учетом обозначений в [1,2]:

$$\delta = a \left(\frac{1}{\sum_i C_i} - 1 \right) \frac{\mu_m^{\text{эфф}}}{\mu_{m(1+A)}}, \quad (1)$$

где

$$\mu_{m(1+A)} = \frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}, \quad (2)$$

теоретически обоснована возможность обобщения развиваемого подхода на случай, когда ненасыщенность флуоресцирующего слоя имеет место только для нескольких элементов образца.

Записанная в развернутой форме для 4-компонентного образца величина $\mu_m^{\text{эфф}}$ имеет вид

$$\mu_m^{\text{эфф}} = \mu_{m(1+A)} C_A + \mu_{m(1+B)} C_B + \mu_{m(1+D)} C_D + \mu_{m(1+E)} C_E. \quad (3)$$

Для системы Cr-Fe-Ni-Ir – в условиях ненасыщенности для всех элементов образца (20-25%, 20-25%, 20-25%, 25-40%; 0,00007-0,0002 г/см²) по данным 15-ти определений каждого элемента без введения погрешности в величину рассчитываемой интенсивности (эксперимент на математической модели) получены относительные среднеквадратические погрешности соответственно 2,7%, 1,8%, 0,7%, 1,8%.

Результирующая погрешность σ в данном случае соответствует чисто методической погрешности развиваемого способа анализа.

1. Дуймакаев Ш.И., Вершинин А.А., Чирков В.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. №7. С. 17 – 21.
2. Дуймакаев Ш.И., Вершинин А.А., Дуймакаева Т.Г. // Тез. докл. III Всероссийской и VI Сибирской конференции по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 1998. С.12.
3. Дуймакаев Ш.И., Дубинина Ю.А., Кирикович М.А., Цветянский А.Л. // Тез. докл. IV Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 2002. С.61.

О связи аналитического сигнала с концентрацией в рентгеноспектральном анализе

Ильин Н.П.

НПП «КВАНТ», Москва, e-mail: nilyin-rsa@mail.ru

Одна из основных задач теории методов рентгеноспектрального анализа состоит в установлении связи измеренных интенсивностей линий с содержанием компонентов. В теории и практике РСА принято выражать содержания в массовых процентах без достаточного теоретического обоснования. В классических работах по атомным спектрам [1] было показано, что все свойства спектров определяются только атомными номерами элементов, но не их атомным весом. В [2] показана физическая некорректность использования плотности и числа Авогадро (характеристик однородной среды) для установления зависимости интенсивности от массовых процентов в РСА.

Известные формулы пересчета процентов являются нелинейными функциями, что приводит к изменению соотношений а/с для различных составов. Относительные изменения $\Delta a/\Delta c$ могут меняться в десятки раз при большой разнице атомных номеров компонентов, что приводит к изменяющейся погрешности пересчета процентов [3]. При определении тяжелых элементов в легкой матрице «насыщение» градуировочной кривой наступает при небольших (несколько %масс.) содержаниях. При градуировке по атомным процентам линейная область характеристики значительно расширяется, вплоть до всего интервала (до 100%).

В работе [3] на примерах анализов систем с увеличивающейся разностью атомных номеров элементов показано, что при построении ГХ по массовым процентам получаются параболические кривые, при атомных процентах – линейные графики для тех же систем. При нелинейных графиках необходимо вводить поправки, которые относят на матричные эффекты [2].

Обработка ряда имевшихся в литературе аналитических данных и градуировочных характеристик для различных систем с использованием классического схемы РФА, с радиоактивным источником, с энергодисперсионным спектрометром, при электронно-зондовом микроанализе показала, что полученные нелинейные ГХ при $I(c)$ при пересчете по $I(a)$ дают линейные характеристики для аналитических линий.

1. *Зоммерфельд А.* Строение атома и спектры. Пер. с нем. Т.1 М.Гостехтеоред. 1956. 591 с.
2. *Ильин Н.П.* Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т.74. 2008. (в печати)
3. *Ильин Н.П.* Журнал аналитической химии. 2007. Т.62. №11. с.1210-1217

Альтернативный рентгенофлуоресцентный анализ

Ильин Н.П.

НПП «КВАНТ», Москва, e-mail: nilyin-rsa@mail.ru

Развитие количественного РФА идет по пути поисков и разработок альтернативных математических способов и методик анализа, базирующихся на известном уравнении Шермана и использовании стандартных образцов для нормирования параметров. Такой подход эффективен при проведении массовых анализов однотипных материалов. Для одиночных анализов различных материалов требуется иной подход. Кроме того существует ряд проблем РФА, ограничивающих возможности метода: по размерам и формам образцов, качеству их поверхности, необходимость знания спектрального состава возбуждающего спектра и его изменения в образцах сравнения, высокие требования к пробоподготовке.

В основе разработанного альтернативного метода РФА положены новые решения на всех этапах анализа:

Способ пробоподготовки тонких слоев излучателей на шлифовальных бумагах. Это обеспечивает возможность анализа объектов, без ограничения их размеров, формы, качества поверхности.

Аналитическим сигналом является отношение интенсивностей спектральных линий компонентов. При этом отпадает необходимость знания спектрального состава первичного излучения и учета его изменения в образцах сравнения, что требуется при анализе по одиночным линиям. Исключаются погрешности измерений за счет качества поверхности пробы, её установки в спектрометр, нестабильности режимов питания.

Анализ в тонких слоях исключает матричные эффекты, учет которых в традиционном РФА является главной трудностью, влияющей на правильность анализа.

Способ учета фона при анализе тонких слоев

Способ определения толщин слоев и пленок

Коэффициент относительных интенсивностей K_{ij} –единственный постоянный эмпирический параметр для данной пары элементов в любых сочетаниях с другими элементами

Способ анализа и формула расчета содержания компонентов по их относительным интенсивностям без введения поправок на матричные эффекты.

Использование атомных процентов содержания компонентов. Это отвечает реальным физическим условиям рентгеноспектрального анализа, существенно расширяет линейную область ГХ, повышает коэффициент чувствительности.

Аналитические возможности метода проиллюстрированы результатами анализов сплавов цветных металлов со специальными свойствами, различных типов сталей, порошков, ювелирных изделий, многокомпонентных окислов без образцов сравнения и учета матричных эффектов.

1. Ильин Н.П. Тезисы докладов «Аналитика России 2004» Москва РАН 2004. с.259.
2. Ильин Н.П. Заводская лаборатория. Диагностика. матер-в Т 71 2005. № 8 с.3-11.
3. Ильин Н.П. Тезисы докладов V Всеросс. Конф-ции по РСА. Иркутск 2006. с. 56.
4. Ильин Н.П. Заводская лаборатория. Диагностика матер-в. Т.73. 2007 .№ 9. с. 8-17.

Полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ сплавов на спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН-МАКС»

Калинин Б.Д., Сергеев Ю.И.

НПО «Спектрон» Санкт-Петербург, e-mail: to@spectron.ru

Полуколичественный анализ сплавов с использованием параметров поглощения был предложен в работе [1] для спектрометра СПАРК-1М. Дальнейшее развитие этого способа анализа было опробовано на спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН МАКС».

При анализе сплавов по измеренным интенсивностям аналитических линий элементов производится распознавание типа сплава и расчет содержаний по системе уравнений связи вида:

$$C_i^{(n+1)} = \frac{P_i^{(n)} I_i}{1 - I_i + P_i^{(n)} I_i} \quad \text{и} \quad P_i^{(n+1)} = C_i^{(n)} [J_{i100} - J_i] / J_i (1 - C_i^{(n)}),$$

где: I_i - скорость счёта аналитической линии, исправленной на фон, наложение спектральных линий и просчеты электронного тракта; P - абсорбционный фактор (теоретический коэффициент, зависящий от отношения абсорбционных свойств матрицы и определяемого элемента, а также от режима работы спектрометра. J и J_{100} скорости счёта аналитической линии элемента в матрице и в чистом образце (рассчитывают по программе «Теоретических интенсивностей»). Процедура градуировки общая для всех типов сплавов: измеряются скорости счета аналитических линий в градуировочных образцах (ГО – чистые элементы) и в контрольном образце (КО). Для проверки способа проводился 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 хрома, молибдена и никеля в легированных сталях приведен в таблице.

Прибор	СПЕКТРОСКАН МАКС-GV						СПЕКТРОСКАН МАКС-G		
	ХРОМ			МОЛИБДЕН			НИКЕЛЬ		
Элемент	$C_{\text{расч}}$, %	$C_{\text{атт}}$, %	$\frac{\Delta C, \%}{\Delta^*, \%}$	$C_{\text{расч}}$, %	$C_{\text{атт}}$, %	$\frac{\Delta C, \%}{\Delta^*, \%}$	$C_{\text{расч}}$, %	$C_{\text{атт}}$, %	$\frac{\Delta C, \%}{\Delta^*, \%}$
ГСО									
ЛГ32В	20,33 ±0,12	20,5 ±0,1	$\frac{-0,17}{0,45}$	0,127 ±0,002	(0,1)	$\frac{0,027}{0,03}$	7,00 ±0,05	6,97 ±0,06	$\frac{0,03}{0,20}$
ЛГ33В	16,25 ±0,09	16,26 ±0,05	$\frac{-0,01}{0,35}$	0,0088 ±0,0011	0,006 ±0,001	$\frac{0,0028}{\text{не норм.}}$	10,64 ±0,06	10,56 ±0,05	$\frac{0,08}{0,35}$
ЛГ34В	17,18 ±0,09	17,16 ±0,05	$\frac{0,02}{0,35}$	0,261 ±0,004	0,251 ±0,004	$\frac{0,01}{0,04}$	9,54 ±0,06	9,56 ±0,05	$\frac{-0,02}{0,20}$
ЛГ35В	17,93 ±0,10	17,9 ±0,1	$\frac{0,03}{0,35}$	0,312 ±0,004	0,297 ±0,005	$\frac{0,015}{0,04}$	7,81 ±0,05	7,89 ±0,06	$\frac{-0,08}{0,20}$
ЛГ36В	14,94 ±0,08	14,87 ±0,03	$\frac{0,07}{0,35}$	0,128 ±0,003	0,116 ±0,003	$\frac{0,012}{0,03}$	12,00 ±0,06	11,88 ±0,03	$\frac{0,12}{0,35}$

* $\Delta, \%$ - предел возможных значений погрешности результатов анализа по ГОСТ 28033-89 «СТАЛЬ. Метод рентгенофлуоресцентного анализа».

1. 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.

Рентгенофлуоресцентное определение меди в медных рудах и концентратах

*Калинин Б.Д., *Цумакурдзе О.В.*

НПО «Спектрон», Санкт-Петербург, e-mail: kalininu@online.ru

**АО «Маднеули», Казрети (Грузия), e-mail: laboratoria@madneuli.ge*

Интервалы определяемых содержаний меди в рудах Маднеульских месторождений составляют от 0,1% до 2,5% и от 7% до 25% в концентратах. Содержание цинка в этих материалах не превышает 0,5%, интервал содержания железа от 5% до 35%. Породообразующими в рудах являются оксиды кремния, алюминия и сульфат кальция. Содержание серы в концентратах разных карьеров может изменяться от 10% до 50%. Для определения содержаний меди использовались портативные кристалл-дифракционные рентгеновские спектрометры «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» (воздушный) с рентгеновской трубкой БХ-7 (анод Ag, 40 кВ, 0,1 мА) и «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» (вакуумный) с рентгеновской трубкой БХВ-17 (анод Pd, 40 кВ, 0,5 мА).

Пробы на рентгенофлуоресцентный анализ поступают в виде порошка с крупностью зерен $\approx 70-100$ мкм. Часть пробы массой 10 г дополнительно измельчают в лабораторном дисковом истирателе ЛДИ-65 до крупности зерен порядка 5-20 мкм. Подготовка образцов для измерений проводилась двумя способами: насыпкой и прессованием. Измельчённая проба насыпалась во фторопластовую кювету $\varnothing 20$ мм, уплотнялась стеклянной пластинкой и анализируемая поверхность закрывалась лавсановой плёнкой; рекомендовано использовать для руды. 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. Прессование рекомендовано использовать для концентратов.

Для градуировки спектрометров использовались комплекты СО состава, разработанные АО «Маднеули». Дополнительно эти СО были проанализированы в аккредитованных лабораториях «Механобр инжиниринг аналит» и «Норильский никель» титриметрическим, атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами анализа. Максимальное расхождение результатов определения меди в концентратах не превышало 0,5% абс. В этих СО было обнаружено от 0,1% до 4% ППП.

При определении меди использовали аналитическую линию $\text{CuK}\beta$. Для спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» получена удовлетворительная средняя квадратическая погрешность линейной градуировочной зависимости $\sigma_r=0,06\%$ в диапазоне содержаний меди от 0,1% до 2,5% в рудах. Статистическая погрешность измерений составляла $2\sigma_{\text{ст}}=0,006\%$ для нижних содержаний и $2\sigma_{\text{ст}}=0,016\%$ для верхних содержаний. Для спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» получена удовлетворительная средняя квадратическая погрешность градуировочной зависимости $[\text{Cu}]=a_1I(\text{Cu})/I(\text{S})+a_2I(\text{Cu})/I(\text{nc})$ $\sigma_r=0,21\%$ в диапазоне содержаний меди от 7% до 25% в концентратах разных карьеров. Статистическая погрешность измерений составляла $2\sigma_{\text{ст}}=0,07\%$ для нижних содержаний и $2\sigma_{\text{ст}}=0,43\%$ для верхних содержаний. Для спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» получена удовлетворительная средняя квадратическая погрешность градуировочной зависимости $[\text{Cu}]=-a_0+a_1I(\text{Cu})-a_2I(\text{Cu})\cdot I(\text{Fe})+a_3I(\text{Cu})/I(\text{nc})$ $\sigma_r=0,20\%$ в диапазоне содержаний меди от 0,1% до 25% в рудах и концентратах одного карьера. Статистическая погрешность измерений составляла $2\sigma_{\text{ст}}=0,01\%$ для нижних содержаний и $2\sigma_{\text{ст}}=0,5\%$ для верхних содержаний (связано с низкой скоростью счета некогерентно рассеянной линии Ag-анода).

Спектральный и инверсионно-вольтамперометрический анализ стандартных образцов почв

А.И. Каменев, И.П. Витер, Е.В. Мишукова

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: Kamenev_ai@mail.ru*

Определение микропримесей тяжелых металлов в почвах является актуальной задачей. Для ее решения наиболее часто используются спектральные методы, в частности атомной абсорбции и рентгено-флюоресцентного анализа. Несмотря на высокие метрологические характеристики вольтамперометрические методы реже применяются в практической работе, хотя являются полезными альтернативными методами определения микропримесей тяжелых металлов (меди, свинца, кадмия и цинка). Задачей данного исследования было сопоставление аналитических возможностей спектральных и вольтамперометрических методов на примере определения содержания кислотно-растворимых форм вышеуказанных тяжелых металлов в аттестованных образцах для контроля состава почв ОК ТЭП 2-99 и 3-99. Результаты анализа сопоставляли с аттестованными значениями содержаний металлов. Качество выполнения анализа по контролируемым показателям считали удовлетворительными при выполнении норматива: $|X - X_{OK}| \leq K$. Оценивали X – результат анализа, ΔX – его погрешность, при этом учитывали X_{OK} – аттестованное значение содержания металла в образце, ΔX_{OK} – его погрешность.

Пробоподготовку для вольтамперометрического определения проводили путем обработки при нагревании навески образца (2 г) 5 М азотной кислотой. Так как определение этим методом нельзя выполнять в сильноокислых растворах, было необходимо удалять избыток азотной кислоты выпариванием с последующим добавлением раствора гидроцитрата натрия, либо хлорида аммония.

Измерения проводили на рентгено-флюоресцентном приборе «Спектроскан» с Мо-анодом и кристалл-анализатором LiF 200 при напряжении источника питания 40 кВ и токе 0,5 мА, вольтамперометрическое определение вели на анализаторе ХАН-2.

Норматив контроля для каждого показателя и каждого компонента был рассчитан с учетом погрешностей результатов анализа и погрешностей аттестованных значений образцов контроля. Результаты анализа обоими методами были удовлетворительными по всем контролируемым показателям.

Некоторые особенности многоэлементного количественного РСФ анализа сложных сред (ЖМК, глубоководных сульфидных руд) с помощью узкополосного детектора и кристалл-дифракционного спектрометра

Каминский Е.Ю.

ФГУНПП "Севморгео", Санкт-Петербург, e-mail: kamin_evgen@mail.ru

Узкополосный детектор представляет собой сочетание селективного фильтра и вторичного излучателя. Фильтр и излучатель детектора выбраны таким образом, чтобы флуоресценция определяемого элемента попадала в «рабочий» диапазон, расположенный между значениями энергий К-краев поглощения элементов селективного фильтра и излучателя. Для уверенного определения малых (сотые процента) концентраций в присутствии десятков процентов мешающего соседнего элемента (например, кобальта в присутствии железа, характерных для железомарганцевых конкреций ЖМК и глубоководных сульфидов), в конструкцию канала вводится дополнительный фильтр (пластинка дополнительного фильтра наклеивается на материал поглощающего фильтра канала), L-край которого лежит между линиями определяемого и мешающего элемента.

В случае анализа ЖМК это LIII-край Eu, лежащий между $CoK\alpha$ и $FeK\beta$. Это сужает полосу пропускания, повышает избирательность за счет резкого уменьшения вклада излучения мешающего элемента. Разработанная технология наиболее успешно применяется для РФА вещества ЖМК, состоящего в основном из окислов железа и марганца до 40-50% и обогащенных в сумме до 1,5-3,5% никелем, медью, кобальтом, цинком и другими элементами.

Кристалл-дифракционные рентгеновские спектрометры типа «СПАРК» предназначены для количественного РФА проб на элементы от титана до стронция по K-серии и от бария до урана по L-серии в диапазоне содержаний 0,0001-100%. Маломощной рентгеновской трубкой БС-1 с серебряным анодом при напряжении 35 кВ в насыщенном слое пробы возбуждается флуоресцентное излучение элементов, которое после дифракции на фокусирующем изогнутом по Иогансону кристалле $LiF(200)$ фиксируется пропсчетом. Для определения концентрации элемента (i) широко используется способ стандарта-фона с измерением отношения интенсивностей $Ni/Ns_{нк}$ (Ni – флуоресценция определяемого элемента и $Ns_{нк}$ – некогерентно рассеянное первичное излучение). Однако использование $Ns_{нк}$ в качестве «стандарта-фона» не позволяет с необходимой точностью проводить количественный анализ сложных по составу сред (ЖМК, глубоководные сульфидные руды), характеризующихся высокими концентрациями определяемых элементов, сильным межэлементным влиянием и значительным изменением величины эффективного атомного номера исследуемого вещества $Z_{эф}$ (для ЖМК в пределах 15-20 ед)). В разработанной методике количественного многокомпонентного РФА проб ЖМК в качестве знаменателя аналитического параметра используется $N_{s,кг}$ (когерентно рассеянное первичное излучение) в степени $(1/2)$, т.е. $(N_{s,кг})^{0.5}$. Это обеспечивает минимальную зависимость аналитического параметра от изменения $Z_{эф}$ среды в диапазоне, характерном для ЖМК и дает возможность использования единого эталонировочного графика. Разработанная методика позволила перевести РФА проб ЖМК из разряда полуколичественного в разряд количественного анализа и обеспечить точность не ниже III категории (по классификации ИСАМ).

Рентгенофлуоресцентный анализ проб донных отложений в комплексе методов государственного мониторинга геологической среды шельфа Баренцева и Белого морей с интегрально-комплексной оценкой степени загрязнения

Каминский Е.Ю., Корнеев О.Ю., Пшеничный Г.А., Рыбалко Е.Д., Шимараев М.
ФГУНПП «СЕВМРГЕО», Санкт-Петербург, e-mail: kamin_evgen@mail.ru

В процессе государственного мониторинга геологической среды шельфа (ГМГСШ) морских акваторий измеряются многочисленные размерные параметры, характеризующие состояние и степень загрязнения среды шельфа. Для определения параметров природно-техногенного загрязнения донных отложений использован комплекс методов анализа проб донных отложений. Комплекс включает в себя рентгенофлуоресцентный анализ проб на базе кристалл-дифракционного спектрометра "СПАРК", служащий для определения концентраций 15 элементов (с порогом чувствительности 10 мг/кг), в частности, Zn, Zr (с ПДК -300 мг/кг), Pb, Cr, Ni, V (с ПДК-100 мг/кг), As, Co, Cu (с ПДК-50 мг/кг) и др., а также гамма-спектральный анализ – для определения концентрации 6 изотопов (Ra-226, Th-232, K-40, Cs-134, Cs-137, Co-60 при пороге чувствительности 5-20 Бк/кг и фоновых значениях 5-10 Бк/кг) и метод биотестирования – для определения белкового показателя и сорбционной активности.

Создана технология интегрально-комплексной оценки (ИКО) загрязнения многокомпонентной геологической среды. Технология ИКО основана на квадратичной форме аппроксимации параметров загрязнения шельфа и предусматривает вычисление суммы безразмерных величин среднеквадратических параметров статистических распределений. К ним относятся - среднее значение, отклонения от среднего и квадратичного отклонения случайной величины с учетом «индекса риска».

В основе принципа формирования балльной оценочной шкалы в работе использованы экспоненциальные функции изменения величины параметра в зависимости от балла оценочной шкалы. В предлагаемой шкале введены следующие баллы $m = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. Степень загрязнения донных отложений шельфа характеризуется функцией вида $exp(+m)$, принимающая при $m=0, 1, 2, 3, 4, 5$ соответственно следующие значения: 1,0; 2,7; 7,5; 20,4, 55,5 и 152,0. Балл "0" есть фоновое значение, нормированное на себя. В этом случае $exp(0)=1$. Балл "5" соответствует катастрофической ситуации и определяется значением $exp(+5)=152$.

Разработанная технология ИКО реализована при изучении площадного распределения природно-техногенного загрязнения среды шельфа Баренцева и Белого морей. Установлено, что средний ИКО балл составляет для шельфа Баренцева моря 2,36, а для Белого моря - 2,41, т.е. находится между «умеренной» (балл 3) и «слабой» (балл 2) степенью загрязнения. Территория проявления интенсивного загрязнения (соответствующая пятибалльному), составляет около 6% для региона шельфа Баренцева моря и 4,3% для территории Белого моря. Выделено 8 участков шельфа, степень загрязнения которых оценивается как 4-х и 5-и балльное, два из которых соответствуют Приразломному и Штокмановскому нефтегазаносным месторождениям шельфа. Выделен «фоновый» участок, находящийся в районе Канинской возвышенности (между о. Колгуев и п-ом Канин). Компонентный состав природно-техногенного загрязнения различен для загрязненных участков и представлен различными соотношениями элементных составляющих, представляющих угрозу для морской среды и живущих в ней живых организмов.

Рентгенофлуоресцентное определение некоторых редкоземельных элементов и их корреляция с торием

А.Каривай¹, П.Зузаан², Р.Байгалмаа¹

¹Центральная геологическая лаборатория, Монголия, ²Центр ядерных исследований, МонГУ, Монголия

В работе изложены результаты одновременного определения некоторых редкоземельных и сопутствующих элементов редкоземельных месторождений Монголии, а также установлена корреляционные связи РЗЭ с радиоактивным элементом торием.

Одной из трудностей определения РЗЭ при использовании радиоизотопного источника Am^{241} является расположение характеристических линий РЗЭ по отношению к комптоновскому рассеянию, что требует точного учёта фона для определения этих элементов. Разработана методика для одновременного определения La, Ce, Pr, Nd, Y, Zr, Sr, Ba с учётом матричного эффекта и фона некогерентного рассеяния на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре.

Энергодисперсионный спектрометр имеет полупроводниковый детектор Si(Li) с разрешением 180 эВ на линий MnK_α с энергией 5.9 кэВ, а также радиоизотопный источник Am^{241} с активностью 20 мкюри. Для проверки точности и правильности анализа были использованы стандартные образцы состава: трепел, глинистый сланец ТВ-2, анортозит Ank, медно-молибденовая руда Cu-Mo, гранит GM, полевой шпат FK, базальт BM, известняк KH, флюорит FM, апатитовая руда 2Б, GSO-Cu-2. Полученные результаты показали, что данная методика соответствует III категории точности анализа минерального сырья.

Данная методика успешно использована для массового анализа некоторых редкоземельных и сопутствующих элементов Мушгиа худаг и Лугийн голских месторождений. В этих месторождениях в основном преобладает РЗЭ цериевой группы, сумма редкоземельных элементов колеблется в пределах 0,04-12,80%. В результате разработки данной методики достигнуты следующие пределы обнаружения: La, Pr, Ba, Zr - 60 ppm, Ce, Nd, Y - 50 ppm, Sr - 100 ppm.

Изучение корреляционной связи между радиоактивным элементом торием (Th) и РЗЭ имеет практическое значение в исследовании месторождений редкоземельных элементов и месторождений радиоактивных элементов. Для установления корреляционной связи между торием и РЗЭ были использованы данные химических, нейтронно-активационных, рентгенофлуоресцентных анализов и данные некоторых стандартных образцов состава, созданных на основе проб из монгольских редкоземельных месторождений. Статистическая обработка этих данных показала, что в интервале концентраций 0,11-22,6% суммы РЗЭ и в интервале концентраций 0,023-0,35% тория существует удовлетворительная линейная корреляционная связь. Это линейная корреляция может быть использована для качественных выводов о существовании месторождений РЗЭ через определение тория радиометрическим методом. Эту зависимость можно расширить в случае урановой аномалии о существовании иттриевой группы редкоземельных элементов.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ многокомпонентных неомогенных материалов при разработке и мониторинге качества сварочных материалов

Карманов В.И., Походня И.К., Тараборкин Л.А.

Институт электросварки им. Е. О. Патона, НАН Украины, г. Киев

e-mail: leotar@ukr.net

Шихты сварочных материалов – электродов, порошковых проволок, флюсов – представляют собой многокомпонентные рудо-минерало-металлические композиции, сдозированные и смешанные в строго определенных соотношениях.

В процессе разработки новых сварочных материалов, в производстве и при сертификации партий готовой продукции требуются значительные объемы оперативной аналитической информации о химическом составе всех используемых сырьевых материалов, шлаков, наплавленном металле, твердой составляющей сварочных аэрозолей (ТССА).

Кроме того, в системе обеспечения качества при производстве сварочных материалов предусматривается оперативный аналитический контроль в наиболее чувствительных точках технологического процесса – при дозировании и смешивании шихты.

Перечисленные задачи решались с использованием аппаратуры и методов рентгеноспектрального анализа (РСФА).

В докладе рассмотрены методические вопросы РСФА неомогенных многофазных материалов. Важнейшие из них следующие:

- влияние на интенсивность флуоресценции переменного размера частиц материала определяемого элемента и наполнителя, физико-механических характеристик приготовленных проб;

- способ устранения гетерогенных эффектов при РСФА материалов, содержащих малорастворимые в тетраборатах натрия и лития, оксиды поливалентных металлов (Ti, Fe, Zr и др.);

- способ снижения гетерогенности многофазных материалов путем механического измельчения с микродобавками кремнийорганических жидкостей, обеспечивающих интенсификацию процедуры измельчения и регулируемое получение размеров частиц в узком интервале значений;

- расчетно-экспериментальный способ учета влияния на величину интенсивности определяемого элемента размера частиц с использованием соотношения аддитивности суммы парциальных вкладов интенсивностей отдельных классов частиц и их доли в смеси;

- учет влияния матричных эффектов в пробах с использованием одного многокомпонентного эталона, расчет поправок на поглощение и дополнительное возбуждение на основе использования фундаментальных соотношений для интенсивности флуоресцентного излучения элемента;

- разработка программного обеспечения, позволяющего оперативно рассчитывать элементный состав многокомпонентных проб и статистически достоверно оценивать его соответствие заданным нормам точности, а также обрабатывать полученную по результатам аналитического контроля технологического процесса информацию и на основе статистических методов оценивать его точность и предлагать рекомендации по его корректировке.

Рентгенофотоэлектронное и рентгеноспектральное флуоресцентное определение валентности марганца в сварочных аэрозолях

*Карманов В.И., Походня И.К., Явдоцин И.Р., Одинец Е.В., *Хижун О.Ю.*

Институт электросварки им. Е. О. Патона, НАН Украины, г. Киев

**Институт материаловедения, НАН Украины, г. Киев*

e-mail: leotar@ukr.net

Твердая составляющая сварочных аэрозолей (ТССА), сформированная при испарении и конденсации компонентов сварочного материала и наплавленного металла в процессе электрической дуговой сварки, представляет собой сложную оксидно-фторидную многоэлементную систему. Размер частиц ТССА находится в диапазоне от нескольких десятых до нескольких сотен микрометров. Наибольшую степень проникновения и соответственно биологическую активность проявляют частицы с размером $0,01 \div 5$ мкм. Химический состав мелких и крупных частиц неоднороден. Наиболее токсичным элементом в ТССА сварочных электродов является марганец. Его содержание в аэрозоле составляет $2,5 \div 12$ мас. %.

Негативное влияние Mn на организм человека зависит от валентного состояния этого элемента и возрастает с увеличением валентности: наиболее токсичен MnO_2 .

Данные, полученные ранее физическими методами анализа (ЭПР, дифракция рентгеновских лучей и т.д.), указывали на то, что наиболее вероятно марганец в сварочных аэрозолях находится в виде Mn^{2+} и Mn^{3+} в соединениях шпинелевого типа, а о наличии ионов Mn^{4+} в составе твердого остатка сварочных аэрозолей сведения отсутствовали. Это связано с очень малыми размерами частиц, рентгеноаморфностью структуры и совместным присутствием соединений марганца разной валентности.

В данной работе валентное состояние марганца образцов ТССА, полученных при сварке электродами основного и рутилового видов малоуглеродистых сталей, комплексно исследовалось методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) и физико-химическим отдельным анализом с использованием метода рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА).

Метод РФС представляется наиболее информативным и однозначным способом определения валентного состояния атомов марганца в ТССА. Однако этот метод оказался недостаточно эффективным в случае одновременного присутствия марганца в нескольких валентных состояниях в образце. Поэтому для количественного определения в ТССА марганца различной валентности использовали избирательное растворение оксидов с последующим рентгеноспектральным определением в упаренных осадках.

Рентгенофлуоресцентным методом определяли суммарное содержание марганца в образце ТССА, а также Mn^{2+} и Mn^{3+} после их химического избирательного разделения и упаривания из раствора; содержание Mn^{4+} находили по разности.

Точность отдельного определения марганца различной валентности во многом определяется точностью РСФА и в первую очередь – надежностью определения элементного состава образцов сравнения.

Результаты исследования позволили впервые установить факт значимого присутствия Mn^{4+} в ТССА сварочных электродов, изучить факторы, влияющие на его количественное формирование в ТССА, и в конечном итоге пересмотреть процедуру оценки токсичности сварочных аэрозолей.

Сравнение возможностей традиционного РФА и РФА ПВО в исследовании тонких плёнок на кристаллических подложках

*Ковтун А.П., Константинов Г.К., Пономаренко В.О., Сарычев Д.А., Разномазов В.М.
НИИ Физики Южного Федерального Университета, Лаборатория физики и
астрономии ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону, e-mail: ayda_mihalich@mail.ru*

В работе представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) тонких плёнок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST) и $Nd_{0.05}Bi_{0.95}FeO_3$. Эксперименты проводились на спектрометре РФС-001, оснащённым режимом полного внешнего отражения (ПВО), и на спектрометре фирмы EDAX DX-95, который реализует традиционный РФА. Образцы тонких плёнок были получены путём прерывания газоразрядного ВЧ напыления* на 15, 30 и т.д. секундах напыления.

Основными особенностями исследования элементного состава тонких пленок являются: ненасыщенность выхода вторичного излучения (длина пробега вторичного рентгеновского фотона больше толщины пленки) и малое число атомов в пленке по сравнению с числом атомов в подложки. Последнее обстоятельство является причиной низкого уровня отношения полезного сигнала к фоновому. В методе РФА ПВО падающее на поверхность плёнки под углом меньше критического угла полного внешнего отражения излучение проникает лишь в тонкий слой анализируемой плёнки, не затрагивая при этом слой подложки. Поэтому, высокая величина соотношения «полезный сигнал-фон» и высокая контрастность спектров получаемых при ПВО позволяют говорить о возможности исследования наноплёнок на кристаллической подложке данным методом, что экспериментально было подтверждено в работе. Было установлено, что аналитические линии химических элементов как тонких плёнок BST, так и $Nd_{0.05}Bi_{0.95}FeO_3$ на спектрометре для РФА ПВО регистрировались уже на 15 секунде напыления, в то время как для EDAX DX-95 регистрация аналитических линий была возможна только после 3600 минут напыления.

образец	AlK α	FeK α	BiL α	BiM α
Подложка	8.2	0	0	0
t=15"	5.2	0.7	3.5	1.13
t=30"	3.57	1.4	5.8	2.39
t=3600"	0	110.58	263.60	94.59

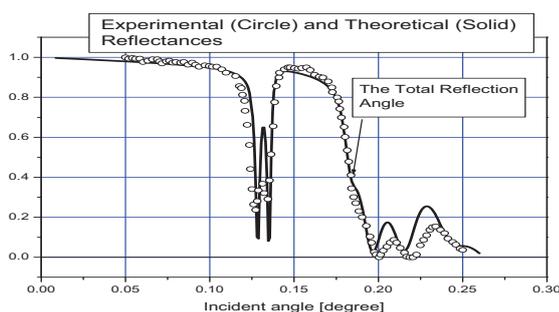
В таблице приведена динамика изменения амплитуд аналитических линий химических элементов на спектрах полученных при помощи РФА ПВО. Увеличение амплитуд линий FeK α , BiL α , BiM α – элементов мишени - позволяет утверждать, что на поверхности подложки уже после 15 секунды находятся атомы элементов распыляемой мишени. Причём данные, полученные при обработке спектров РФА ПВО, показывают что качественно состав мишени и осаждаемой на поверхность кристаллической подложки структуры совпадает. Уменьшение величины аналитической линии AlK α - элемента подложки- позволяет утверждать, что плёнка полученная напылением в течении 30 секунд толще, чем плёнка полученная напылением в течении 15 секунд.

1. В.М. Мухортов, Г.Н. Толмачёв, Ю.И. Головки, А.И. Мащенко, «Механизм высокочастотного распыления сложных оксидов», ЖТФ, 1998, том 68, №9.

Особенности в развитии программных средств РФА ПВО для исследования элементного состава металл-диэлектрик-металл слоистых структур

*Ковтун А.П., Пономаренко В.О., Разномазов В.М.
НИИ Физики ЮФУ, Лаборатория проблем физики и астрономии ЮНЦ РАН
e-mail: ayda_mixalich@mail.ru*

Известно, что в методе РФА ПВО (рентгенофлуоресцентный анализ на основе полного внешнего отражения) проникающее в пробу первичное излучение при углах меньших угла полного отражения имеет экспоненциальный «затухающий» характер, а показатель экспоненты (величина, связанная с глубиной проникновения излучения в вещество) сильно зависит от угла падения. Поскольку угол полного отражения составляет порядок одного милирадиана, возникает необходимость в развитии дорогостоящих технических средств для обеспечения стабилизации угла падения первичного излучения. Углы падающего на пленочную пробу излучения представляют собой некоторый угловой сектор. Поэтому для реализации предлагаемой схемы прибора нужна достаточно надежная теоретическая модель взаимодействия излучения с пленкой на подложке. В качестве варианта такой модели использована модель «Де Бура»*. Возможности этой модели для решения наших задач (интегрирование по углам падения первичного излучения всех выходных характеристик) мы проверили на примере изготовленного в работе** планарного рентгеновского многослойного волновода $\text{Ni}(75\text{\AA})/\text{C}(98\text{\AA})/\text{Ni}(97\text{\AA})/\text{C}(94\text{\AA})/\text{Ni}(202\text{\AA})/\text{SiO}_2$. В этой же работе для рентгеновского монохроматического излучения (20 КэВ) измерена угловая зависимость коэффициента отражения вблизи скользящего угла полного отражения (измерения в этой работе проводились на синхротроне). На рисунке приведена экспериментальная зависимость коэффициента отражения от планарного волновода. На этом же рисунке нанесена рассчитанная нами теоретическая кривая отражения такого фотона от волновода. Получено хорошее согласие модели с экспериментом. С использованием той же модели рассчитаны дополнительные характеристики планарной структуры – рассчитаны угловые зависимости выхода флуоресценции $\text{NiK}\alpha$ - и $\text{SiK}\alpha$ -линий. В работе обсуждаются полученные результаты.



1. G. de Boer “Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials” // Phys.Rev.B 44, N.2, (1991), pp. 498-511; De Boer D.K.G., Van den Hoogenhof W.W. //Spectrochim. Acta. 1991. V.46B. P.1323; Van den Hoogenhof W.W., de Boier D.K.G. // Spectrochim. Acta. 1993. V.46B. P.277.
2. F.Pfeiffer and N.Saldit, P. Hoghoj and I. Anderson, N. Schell “X-ray waveguides with multiple guiding layers” // Phys.Rev. B62, N.24, pp. 16939-16943 (2000).

Сопоставление недеструктивных и деструктивных методик определения металлов в аэрозолях

*Коржова Е.Н., Кузнецова О.В., Шмелёва Е.И., Смагунова А.Н.
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: rfa@chem.isu.ru*

Для контроля уровня загрязнения металлами атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны предприятий в зарубежной и отечественной аналитической практике чаще применяют спектральные методы анализа. На основе литературных данных и исследований авторов сопоставлены недеструктивные и деструктивные методики. Сравнены их метрологические характеристики, отмечены достоинства и недостатки.

Для анализа аэрозолей широко применяют недеструктивные нейтронно-активационный (ИНАА) и рентгеноспектральный (РСА) методы, несколько работ посвящено использованию масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией. С их помощью можно одновременно определять большое число элементов (до 40) без разрушения образца; последнее важно при выполнении арбитражных исследований. Преимуществом ИНАА является его высокая чувствительность, что позволяет определять содержание элементов в аэрозолях на уровне природного фона, однако он не экспрессный. Основной недостаток традиционного РСА - низкая чувствительность, он устраняется использованием спектрометров с возбуждением спектров пучком протонов или синхротронным излучением. Их применение дает возможность определять элементы в аэрозолях нередко с пределом обнаружения $C_{\min} < 0,1$ нг.

Показана возможность использования недеструктивного РСА по вторичным спектрам (РФА) для непрерывного анализа газопылевых выбросов.

Для атомно-абсорбционного (ААА), полярографического, фотометрического (ФМА) методов, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и РФА при использовании спектрометров с полным внешним отражением первичного излучения требуется специфическая обработка проб аэрозолей, собранных на фильтр, с целью перевода аналита в раствор. Дана сравнительная оценка способов минерализации анализируемых проб и приведены примеры определения металлов в аэрозолях с помощью различных деструктивных методик анализа. Показано, что по сравнению с недеструктивными методиками их основным недостатком является длительность, трудоемкость и потери аналитов при подготовке проб к анализу; преимуществом - возможность использования синтетических растворов для градуирования методик.

Отсутствие стандартных образцов состава аэрозолей вызывает сложности при градуировании недеструктивных методик и проверке правильности результатов любых методик анализа, поэтому особое внимание уделено рассмотрению приемов создания синтетических градуировочных образцов, адекватных реальным пробам.

Приведены примеры использования ряда недеструктивных и деструктивных методик для установления химических форм нахождения элементов в аэрозолях.

Представлены результаты собственных исследований по сопоставлению разработанной методики РФА и стандартизированных методик ААА и ФМА при анализе атмосферных и сварочных аэрозолей. Установлено, что для Cr, Fe, Co, Cu, Pb результаты ААА и ФМА нередко ниже данных РФА. Показано, что величина систематических погрешностей в результатах ААА и ФМА зависит от способа минерализации материала, вида химического соединения аналита, и количества кремневой кислоты, которая остается после разложения пробы, и сорбирует на своей поверхности до 40 % (отн.) от массы некоторых элементов, собранных на фильтре.

Изучение эффекта микроабсорбционной неоднородности от размера частиц излучателя и его поверхностной плотности

Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Ставицкая М.В.

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: rfa@chem.isu.ru

При рентгенофлуоресцентном анализе воздушных загрязнений, собранных на фильтр, одним из источников погрешностей их результатов может явиться влияние размера D частиц аэрозолей на интенсивность I_i флуоресценции. Устранить эффект микроабсорбционной неоднородности (МАН) для таких образцов дополнительным измельчением или плавлением материала с флюсом не представляется возможным, что требует изыскания способов его учета.

Изучено влияние размера частиц порошкового материала, несущего определяемые в аэрозолях компоненты, на величину I_i в диапазоне длин волн λ_i от 0,05 до 0,20 нм. Образцы, имитирующие нагруженные аспирационные фильтры, представляют собой тонкую органическую пленку из метилцеллюлозы, содержащую материал ГСО почв и порошковую смесь (ПС) из соединений тяжелых металлов, наиболее часто присутствующих в аэрозолях. При их создании для достижения размера D частиц, характерного для аэрозолей, материал ГСО предварительно измельчали до $D < 20$ мкм. Затем отдельные навески смеси ГСО и ПС постоянной массы дополнительно стирали в агатовой ступке в течение различного времени τ из интервала от 5 до 180 мин. с добавлением спирта. На их основе готовили пленочные образцы и строили зависимости относительного изменения интенсивности $\Delta I_i / I_i = f(\tau)$.

Установлено, что для излучателей с поверхностной плотностью $P_s \approx 5$ мг/см² величина $\Delta I_i / I_i$ для $K\alpha$ - линий Mn и Zn и $L\beta$ -линии Pb достигает 60 % при воспроизводимости эксперимента, характеризуемой коэффициентом вариации, равным 4-7 % в зависимости от определяемого элемента. Исследуемая зависимость имеет нестандартный характер: на первой стадии измельчения величина I_i незначительно снижается, затем значение I_i с ростом τ увеличивается, что согласуется с физической природой эффекта МАН при отсутствии обволакивания крупных частиц мелкими [1], и далее вновь падает. Предполагается, что снижение интенсивности связано с агрегированием частиц тонкоизмельченного порошка. Образование конгломератов подтверждено данными гранулометрического анализа: значение размера частиц порошковых смесей после их трехчасового стирания достигает 140 мкм. Наблюдаемый эффект невозможно объяснить простым образованием конгломератов, состав которых соответствует среднему составу порошковой смеси. Поставлены специальные эксперименты по выявлению природы образования конгломератов и исследованию зависимости величины $\Delta I_i / I_i$ от толщины излучателя. В частности, установлено, что при увеличении P_s ненасыщенных излучателей в 10 раз величина $\Delta I_i / I_i$ снижается в 2-3 раза.

1. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. - М.: Химия, 1982. – 208 с.

О возможном влиянии процессов каскадного распада глубоких вакансий на относительные интенсивности при рентгеноспектральном анализе

*Кочур А.Г., Сухоруков В.Л., Дуденко А.И., Петров И.Д., Митькина Е.Б.
Ростовский государственный университет путей сообщения,
Ростов-на-Дону, e-mail: agk@rgups.ru*

Ионизация глубокой оболочки атома порождает высоковозбужденное короткоживущее состояние, подверженное распаду. Основными путями распада вакансии являются радиационный и безрадиационный. При радиационном распаде вакансия перемещается в одну из более внешних оболочек, и испускается фотон. При безрадиационном распаде (процессы Оже, Костера-Кронига, супер Костера Кронига) вместо одной исходной внутренней вакансии возникают две вакансии в более внешних оболочках, и испускается электрон.

Поскольку наиболее вероятны, как правило, переходы с участием близких оболочек атома, то распад внутренней вакансии представляет собой сложный многошаговый процесс. В многоэлектронных атомах каскады распадов могут быть очень сложными и насчитывать миллионы ветвей [1]. В процессе каскадного распада происходит 1) многократная ионизация атома, 2) испускание фотонов различных серий, 3) испускание электронов в результате множества безрадиационных переходов.

Особенностью эмиссионных и электронных спектров каскадного распада является то, что спектры данной оболочки испускаются из огромного количества многообразных многодырочных конфигураций, возникающих при распаде начальной вакансии в более глубокой оболочке. При этом, с одной стороны, спектры приобретают очень сложную структуру и большую энергетическую протяженность [2,3], с другой стороны, связь интегральной интенсивности каскадного излучения с интенсивностью исходного возбуждающего пучка фотонов или электронов становится нетривиальной [4].

Последнее обстоятельство должно учитываться при рентгеноспектральном анализе, когда возбуждающее излучение способно ионизировать внутреннюю оболочку атома, а анализ проводится по линии одной из более внешних оболочек. В этом случае вклад «прямой» ионизации исследуемой оболочки может быть существенно меньше каскадного вклада.

1. Kochur A.G., Dudenko A.I., Sukhorukov V.L., Petrov I.D. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994, **27**, 1709-1721
2. Kochur A.G., Sukhorukov V.L. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996, **29**, 3587-3598.
3. A.G. Kochur Ye.B. Mitkina V.L. Sukhorukov. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1998, **31**, 5293-5300
4. A. Moewes, R.G. Wilks, A.G. Kochur, E.Z. Kurmaev. Phys. Rev. B 2005, **72**, 075129

Методика РФА сталей в пробах, образованных натиранием образца на шлифовальную шкурку

Крекнин Ю.С., Майорова Е.Н
 НПО «Спектрон», Санкт-Петербург, e-mail: to@spectron.ru

Разработана и аттестована во ФГУП "ВНИИМ им Д.И.Менделеева" методика выполнения измерений массовой доли Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni и W в высоколегированных хромоникелевых сталях методом отбора проб на шлифовальные шкурки и рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС - G».

Массовые доли перечисленных элементов определяют с помощью варианта способа фундаментальных параметров (СФП), предусматривающего использование для каждого элемента одного образца сравнения (ОС). Вторичные эффекты не учитываются. В качестве ОС применяют изготовленные в соответствии с МИ 2706-2001 (ФГУП "ВНИИМС") кружки фильтровальной бумаги диаметром (12,00±0,05) мм, пропитанные дозированным количеством раствора иона металла.

Анализируемые объекты – натирания представляют собою ненасыщенный слой. По этой причине интеграл возбуждения для каждого i -го элемента записан относительно поверхностной плотности j -го элемента в натире, $P_j = C_j \rho_j d$, г/см², и содержит

множитель $\left(1 - \exp\left(-\sum_{j=1}^r M_{i\lambda_j} P_j\right) \right)$, в котором $M_{i\lambda_j}$ - суммарный массовый

коэффициент ослабления излучения (первичного на длине волны λ_i и флуоресцентного i -го элемента) в j -ом элементе. Переход от C_j к P_j , позволяет избавиться от присутствия неизвестной величина толщины слоя d . Величина C_j рассчитывается по соотношению: .

$$C_i = 100 P_i / \sum_{j=1}^r P_j$$

Погрешности методики определены путём сопоставления результатов анализа 12-и ГСО сталей серии 2ФМ с их аттестованными значениями. Полученные в результате относительные величины расширенных неопределённостей U_i результатов измерений массовой доли элементов при коэффициенте охвата, равном 2, включающие промежуточную прецизионность (варьируемые факторы: время, оператор, режим РТ), а также неопределённости массовой концентрации в ОС и корректирующей зависимости, приведены в таблице:

Элемент	Мас.доли, % (от – до)	U_i , отн.% (от – до)	Элемент	Мас.доли, % (от – до)	U_i , отн.% (от – до)
W	0,3 – 5	40 - 9	Cr	5 - 25	8 - 6
Ni	5 - 45	9 – 3,5	V	0,1 – 0,3	40 - 28
Fe	50 - 80	3,5 – 4,5	Ti	0,3 - 3	50 -35
Mn	0,2 – 5	30 - 7			

Рассмотрение приведённых данных показывает, что они от 1,5 до 4 раз превышают требования ГОСТ 28033-89. Методика может быть применена при экспрессном определении состава с целью сортировки или идентификации образца, и в случаях, когда отбор обычной пробы невозможен (уникальный образец или высокие затраты времени). Аналогичные результаты получены нами при использовании в качестве ОС чистых элементов.

Применение рентгеноспектрального анализа для контроля материалов металлургического производства на ОАО «НКМК»

Криволицкая И. А., Соловьев Б. В.

*ОАО «НКМК», Центральная комплексная лаборатория комбината
654010, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, пл. Побед, 1
e-mail: krivolitskaya_ia@nkmk.ru*

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) применяется в аналитической лаборатории ОАО «НКМК», входящей в состав центральной комплексной лаборатории комбината с 1977 г. За 30 лет в лаборатории разработаны методики РФА для широкого круга материалов металлургического производства.

Первыми в производство были внедрены методики анализа высоколегированных сталей (хромоникелевых, хромомолибденовых, быстрорежущих и т.д.) на сканирующих рентгеновских спектрометрах VRA-2, VRA-20. Далее лаборатория оснащалась более производительными многоканальными рентгеновскими спектрометрами КРФ-18, СРМ-20, СРМ-25. В настоящее время эксплуатируются рентгеновские спектрометры СРМ-25 (Россия), VXQ-150 (фирмы Shimadzu) и закупленный в 2005 году спектрометр Simultix 12 (фирмы Rigaku).

Методы РФА применяются для входного контроля сырьевых материалов, технологии доменного и электрометаллургического производства.

На рентгеновских спектрометрах СРМ-25 и VXQ-150А разработаны методики анализа следующих сырьевых материалов: агломерата, извести и огнеупоров (высокомагнезиальных, алюмосиликатных, хромистых).

С 1991 года контроль химического состава доменных шлаков и чугуна полностью переведен на методы РФА. Разработаны методики анализа на 9 компонентов в доменных шлаках и 10 элементов в чугуне для спектрометров СРМ-25 и VXQ-150А.

Жесткие требования к времени анализа предъявляются при контроле технологии электрометаллургического производства. В экспресс-лаборатории ЭСПЦ установлены спектрометры VXQ-150А и Simultix 12. Анализ электрометаллургического шлака выполняется за 5 минут с учетом времени затрачиваемого на подготовку проб. Наиболее сложный из контролируемых в экспресс-лаборатории материалов – шлакообразующие смеси (ШОС). Композицию изготавливаемых и используемых на ОАО «НКМК» ШОС составляют переменные по своему составу отходы ферросплавного, алюминиевого, известкового производств и графита. Разработана методика выполнения измерений РФА углерода, фтора, оксидов алюминия, кремния, магния, натрия и калия в ШОС. Отмечено, что при изменении исходных составляющих шлакообразующих смесей или использовании в производстве ШОС другой композиции требуется отдельные калибровки спектрометров и разработка методик анализа.

Все контрольные методики аттестованы в соответствии с требованиями ГОСТ 5725-2002.

Кроме указанных контрольных методик анализа метод РФА применяется в лаборатории для анализа низколегированной и высоколегированной стали, цветных сплавов (бронз, латуней, баббитов).

С помощью метода РФА проводится оценка состава различных экспериментальных, технологических материалов и отходов производства (шихта, окалина, шлам, огнеупоры после службы, переплавы отходов с отвалов и т.д.). Для ряда материалов подготовлены данные для аттестации методик анализа.

Рентгенофлуоресцентный микроанализ медико-биологических объектов

Куприянова Т.А.¹, Лямина О.И.¹, Борзенко А.Г.², Вазина А.А.³, Шкловер В.Я.⁴
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Москва, e-mail: kupr@igic.ras.ru

²МГУ им.М.В.Ломоносова, химический факультет

³Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино

⁴ООО Системы для микроскопии и анализа, Москва,

Элементный анализ, включая микро- и ультра микроэлементы, в медицине используют при изучении их роли в различных заболеваниях; при исследовании биосубстратов для целей диагностики; при изучении влияния загрязненности окружающей среды на здоровье человека; определение токсичных металлов в связи с профилактикой профессиональных заболеваний и пр.

Показано, что рентгенофлуоресцентный метод по пределу обнаружения ряда элементов превосходит многие инструментальные методы анализа. Объектами исследования служили: операционный материал, сухой остаток цельной крови, плазмы, сыворотки, волосы, и пр.

В медико-биологических, в основе своей органических объектах для определения элементов с атомными номерами $Z > 10$ целесообразно использовать методы, аналитический сигнал в которых регистрируется энергодисперсионными спектрометрами с бериллиевым окном. В этом случае не регистрируются легкие элементы (H, C, N, O), которые составляют основу органических веществ и часто осложняют проведение многих инструментальных методов. Это позволяет выбрать условия анализа, обеспечивающие надежное определение остальных элементов, относительное содержание которых в пробе мало, приблизительно за время стандартного анализа этими методами.

Локальный рентгенофлуоресцентный анализ тканей и волос выполнен на рентгенофлуоресцентном микроанализаторе EAGLE III μ -probe в компании «Системы для микроскопии и анализа». Все элементы определяют одновременно в одной и той же пробе.

На примере анализа волос и тканей молочной железы и бронхов изучены систематические погрешности локального рентгенофлуоресцентного анализа (прохождение аналитического сигнала через слои другого состава, влияние на аналитический сигнал материала подложки, перекрытие рентгеновских спектров определяемых элементов, изменение угла отбора аналитического сигнала, наличие дифракционного эффекта и др.)

Использование программы No standards (фирмы EDAX) позволяет либо исключить, либо уменьшить рассмотренные систематические погрешности.

Разработанный способ (для элементов от Na до U) определения основных и микроэлементов в биологических объектах весьма перспективен, так как определение P, S, Cl, K, Ca в пробах органического происхождения другими инструментальными методами не всегда возможно.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ НШ № 284.2006.3.

Рентгеновские спектры растворов солей

*Куприянова Т.А., Лямина О.И., Муханова А.А., Островская В.М., Филиппов М.Н.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, e-mail: kupr@igic.ras.ru*

Рассмотрена возможность использования эмиссионных рентгеновских спектров для определения химического состояния атомов в растворах. В качестве аналитического сигнала использовано отношение интегральной интенсивности последней эмиссионной линии (ОИИ ПЭЛ) К – серии обычно это линия $K\beta_2$, обусловленная электронным переходом с участием валентной оболочки атома определяемого элемента к интегральной интенсивности нормирующей линии, обычно это линия $K\beta_1$, обусловленная электронными переходами без участия внешней электронной оболочки атома. Были измерены ОИИ ПЭЛ Ni, Cu, Zn, Mo и пр. в исходных и перекристаллизованных солях, в насыщенных и разбавленных водных растворах различных солей ($NiSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, и $K_4Mo_{12}SiO_{40} \cdot 8H_2O$ и др).

Жидкие пробы анализировали в специальных тефлоновых кюветах диаметром 25 мм с рентгенопрозрачным сменным дном из майлара толщиной 12 мкм. Работа проводилась на стандартном аналитическом оборудовании (рентгенофлуоресцентный спектрометр VRA 33) при атмосферном давлении.

Для водных растворов получены линейные зависимости ОИИ ПЭЛ от концентрации солей при разбавлении исходных растворов водой.

При добавлении к растворам $K_4Mo_{12}SiO_{40} \cdot 8H_2O$ (1% и 7%) сильного восстановителя (1,1-диметилгидразина) получена сложная нелинейная зависимость.

Отмеченные особенности поведения ОИИ ПЭЛ в растворах могут быть связаны с изменением электронного состояния катионов в растворах при изменении концентрации. Это дает возможность непосредственного наблюдения динамики изменения формы существования Cu, Zn, Mo и других элементов в растворах с использованием эмиссионной рентгеновской спектроскопии.

Исследованы систематические погрешности на стадии получения аналитического сигнала и обработки экспериментальных данных. Величина ОИИ ПЭЛ не зависит ни от концентрации определяемого элемента, ни от объема анализируемого раствора.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ НШ № 284.2006.3 и программы ОХНМ РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

Наблюдение тест-реакции тетрагидро-12-молибдосиликата калия с 1,1-диметилгидразином (ДМГ) рентгенофлуоресцентным методом

Куприянова Т.А., Филиппов М.Н., Лямина О.И., Островская В.М., Маньшев Д.А.)*
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН
**) ФГУП «25 ГосНИИ Минобороны России»*

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является незаменимым методом вещественного анализа твердых тел с использованием рентгеновских элементов при определении формы их нахождения в пробе. В предложенном методе [1] в качестве аналитического сигнала используют отношение интегральной интенсивности (ОИИ) последней эмиссионной линии (ПЭЛ) характеристического рентгеновского спектра, обусловленной переходом электрона из валентной полосы на внутренний уровень атома, к интегральной интенсивности линии той же серии, обусловленной одним из внутренних электронных переходов.

Проведено исследование химического состояния атома Мо в комплексной соли (КС) $K_4Mo_{12}SiO_{40}$, иммобилизованной на реагентной индикаторной бумаге (РИБ) в процессе ее взаимодействия с ДМГ. Аналитическим сигналом выбрана ОИИ линии молибдена $K\beta_2$ ($\lambda = 0.06211$ нм) к $K\beta_1$ -линии ($\lambda = 0.06323$ нм).

РИБ имеет слабо-желтую окраску и не меняет ее в процессе построения прямолинейного градуировочного графика: интенсивности излучения аналитической линии $MoK\alpha_{1,2}$ от массы Мо на диске РИБ $\varnothing 24$ мм. При добавлении ДМГ окраска РИБ изменяется от слабо до интенсивно синей и темно-синей, что связано с восстановлением КС и образованием молибденового синего (МС) – гигантского кластера, условием образования которого по данным рентгеноструктурного анализа является соотношение $Mo(VI) : Mo(V)$ равное 3 : 1; при этом ДМГ окисляется до нитрозодиметиланилина (НДМА) [2].



Полученная и воспроизводимая зависимость изменения ОИИ молибдена от количества добавленного на РИБ ДМГ показывает, что отношение эквимольного количества восстановленного Мо, соединенного с невосстановленным Мо, к молярному количеству добавленного ДМГ равно 2 : 6 : 1.

Полученный материальный баланс коррелирует с механизмом тест-реакции определения ДМГ-восстановителя и демонстрирует возможности метода РФА при определении валентного состояния молибдена в $K_4Mo_{12}SiO_{40}$ и в молибденовом синем.

1. Куприянова Т.А., Филиппов М.Н., Лямина О.И. // Журнал структурной химии. 2003. Т. 44. № 3. С. 460 – 471.
2. Островская В.М., Маньшев Д.А., Лямина О.И. и др. // Критические технологии. Мембраны. 2002. № 15. С. 29.

Рентгенофлуоресцентное определение макросостава халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se

*Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И.
Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,
Нижний Новгород, e-mail: kursa85@mail.ru*

Привлекательность высокочистых халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se как материалов для изготовления волоконных световодов состоит в высокой прозрачности в среднем ИК-диапазоне. Многие эксплуатационные характеристики волоконных световодов определяются составом стекол сердцевины и оболочки, что влечет за собой необходимость его контроля.

Целью являлась разработка методики рентгенофлуоресцентного определения макросостава халькогенидных стекол системы As-S, As-Se, As-S-Se на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM'X (Thermoelectron).

Образцы сравнения (ОС) халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se приготовили методом прямого синтеза из простых веществ. При этом использовали особочистые селен марки «ос.ч.17-3», мышьяк (металлический) марки «ос.ч.21-5» и серу марки «ос.ч.17-5», очищенную дистилляцией. ОС придали форму плоскопараллельных пластин высотой 2 мм, поверхность которых полировалась по 4-му классу чистоты.

В качестве аналитических линий были выбраны K_{α} - линии As, S и Se. Полученные значения интенсивностей излучения, исправленные на величину фона, использовали для построения градуировочных характеристик (ГХ).

Для ОС халькогенидных стекол систем As-S и As-Se градуировочные характеристики относительных интенсивностей от их относительных содержаний носят линейный характер.

Для ОС стекол систем As-S-Se полученные ГХ хорошо описывались полиномом второй степени. В целях упрощения обработки данных и уменьшения погрешности прогноза, ГХ строили в координатах среднее отношение интенсивностей - отношение содержаний в виде прямой.

Качество аппроксимации во всех трех случаях характеризовали оценкой дисперсии отклонений экспериментальных данных от линии регрессии. Расчет содержаний вели согласно обратным регрессионным уравнениям, в которых предиктором и откликом служили, соответственно, отношения интенсивностей и содержаний. Соответствие распределения остатков нормальному проверили по величине асимметрии и эксцентриситета.

Величина относительного стандартного отклонения (S_r) при определении макрокомпонентов не превышает: 0,0004 для мышьяка и 0,0003 – для серы; 0,0014 для мышьяка и 0,0005 – для селена; 0,002 – для мышьяка и селена и 0,005 – для серы (стекла систем As-S, As-Se и As-S-Se, соответственно).

Разработанная методика позволяет без разрушения, с высокой точностью определять макросостав халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se, которые в последующем используются в качестве оптических сред при изготовлении различных элементов интегральной оптики и оптоэлектроники, а также лазерной техники.

РФА с возбуждением рентгеновским излучением от изотопной мишени-конвертора на пучке протонов

Левенец В.В., Омельник А.П., Щур А.А.

ИФТТМТ Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

Значительные достижения в разработке и создании более совершенных систем детектирования излучения рентгеновского диапазона, улучшение возможностей вычислительной техники и программного обеспечения привели к интенсивному развитию рентгенофлуоресцентного анализа и все более широкому его использованию. Традиционная схема РФА включает источник возбуждающего излучения (ИВИ) на рентгеновской трубке или радиоактивном источнике. В менее распространенном варианте используется синхротронное излучение. Однако, хорошими возможностями обладает РФА, когда в качестве ИВИ выступает электростатический ускоритель. Возбуждающее излучение генерируется при взаимодействии пучка протонов с энергиями до нескольких МэВ с мишенью-конвертором из чистых материалов (металлов). Такой источник обладает высокой светимостью и достаточно хорошими спектральными характеристиками – спектр представлен квазимонохроматическим характеристическим рентгеновским излучением (в основном, К-серия) мишени, тормозное излучение практически отсутствует. Поскольку выход характеристического рентгеновского излучения пропорционален E_p^4 , то повышение энергии пучка, значительно увеличивает интенсивность возбуждающего излучения. Но с некоторой начальной энергии, появляется возможность протекания ядерных реакций с вылетом нейтронов и сопутствующим гамма-излучением. Сечения подобных реакций быстро растут в диапазоне нескольких МэВ и намного превышают сечения других реакций. Это приводит к повышению фона из-за перерассеянного гамма-излучения в элементах установки и детекторе.

Возможно избежать этого эффекта, если использовать в качестве мишени материал с содержанием изотопа с более высоким порогом (p,n) реакции, или если на мишень с естественным изотопным содержанием нанести пленку из такого изотопа, с толщиной достаточной для сброса в ней надпороговой для других изотопов энергии.

Например, для мишени из меди (энергия $K\alpha$ 8,05 кэВ), в естественном изотопном составе которой содержится 69,1 мас.% изотопа Cu^{63} и 30,9 мас.% изотопа Cu^{65} . Пороги реакции (p,n) для изотопов Cu^{63} и Cu^{65} равны 4,1 МэВ и 2,1 МэВ соответственно. Поэтому при энергии пучка протонов 2 МэВ можно использовать медь естественного изотопного состава, а для 3 МэВ и 4 МэВ необходимо применять мишень из изотопа Cu^{63} .

Пробеги протонов в меди с начальной энергией 3 МэВ и 4 МэВ равны 19 мкм и 55 мкм соответственно, тогда пленка из изотопа Cu^{63} на конверторе из естественного изотопного состава должна обеспечить сброс энергии протонами до 2 МэВ, т.е. она должна быть не менее 16 мкм для протонов с энергией 3 МэВ и 36 мкм для протонов с энергией 4 МэВ. Если имеющийся в распоряжении ускоритель может обеспечить более высокие энергии протонов, а величина энергии первичного рентгеновского излучения не очень критична, что справедливо для большинства практических задач, то в качестве материала мишени-конвертора можно использовать изотопы никеля: Ni^{58} и Ni^{60} , содержащиеся в естественном никеле в количестве 67,9 и 26,2% и имеющие пороги (p,n) реакций 9,3 и 6,9 МэВ.

Особенности пробоподготовки при рентгеноспектральном анализе биологических объектов на фильтрах

*Лямина О.И., Куприянова Т. А., Филиппов М.Н., Муханова А.А.**

Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва

** Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка*

e-mail: lyam@igic.ras.ru

Микроэлементный состав крови, сыворотки, других сред и тканей человека играет большую роль при диагностике, лечении, изучении влияния загрязненности окружающей среды на здоровье человека, определении токсичных металлов в связи с профилактикой профессиональных заболеваний. В большинстве случаев масса проб такого рода ограничена. Следует отметить, что особенностью медико-биологических проб является их неоднородность.

При определении малых содержаний элементов в крови и сыворотке человека использован способ нанесения пробы на целлюлозный фильтр с последующим высушиванием. Хроматографический эффект при впитывании пробы, неоднородность самой пробы, а также неоднородность интенсивности первичного пучка вызывают необходимость ограничения области нанесения пробы на фильтр. Адсорбционная емкость фильтра типа «синяя лента» диаметром 23 мм при его толщине 0,2 мм адекватна пробе 90-100мкл. Полученная проба неоднородна также и по толщине.

Проведена оценка проб по критериям «тонкого» и «насыщенного» слоев при допущении, что наполнителем вместо испарившейся воды является целлюлоза. Получено, что при $U=25$ кВ для линии FeK α толщина «тонкого» излучателя составляет 0,01 мм, а толщина «насыщенного» - 0,22мм. Для линии SK α эти величины составляют 0,0007 и 0,15 мм, соответственно. Пробы являются насыщенными при определении по K-серии легких элементов (S, Cl, Mg, Al) и ненасыщенными, но не «тонкими» для Fe, Cu, Zn. Получены градуировочные зависимости, подтвердившие расчет.

Проанализированы варианты использования различных подложек для улучшения метрологических характеристик количественных определений. Предложен способ для определения элементов, присутствующих в материале фильтра, учета неоднородности проб с использованием относительных интенсивностей. Исследованы возможности использования способа добавок и разбавления неоднородных проб. Всего для проведения анализа использовали 300 мкл сыворотки или цельной крови (3 образца по 100мкл). Приведены результаты определения Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn у групп людей с рядом заболеваний, находящихся на разных стадиях лечения. Проверку правильности определения проводили атомно-абсорбционным методом.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ НШ -616.2008.3

Определение массовых содержаний урана в потоке технологических растворов на энергодисперсионном спектрометре СРВ-1Н

*Маджара Е.О., Веригин А. А., Наумик А. И., Фурсов А.В., Князев Б.Б.
ТОО «ТехноАналит», Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск,
e-mail: daltek@ukg.kz*

В настоящее время на большинстве предприятий, добывающих и перерабатывающих минеральное сырье, широко внедрены автоматические системы управления технологическими процессами (АСУТП).

Традиционно пробы отбираются с различных переделов и передаются в аналитическую лабораторию. Однако, даже при использовании экспрессных методов анализа, время от отбора пробы до выдачи результатов анализа не позволяет оперативно управлять технологическими процессами, и, тем более, обеспечивать его автоматизированный контроль. В связи с этим задача разработки аналитических приборов для элементного анализа технологических продуктов непосредственно на потоке, не уступающего по метрологическим характеристикам традиционным методам, является весьма актуальной.

Одной из подобных задач является определение массовых содержаний урана в технологических растворах при его добыче методом подземного выщелачивания и последующего производства концентрата природного урана.

Для решения подобной задачи был разработан анализатор урана на базе энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра СРВ-1Н, предназначенного для непрерывного определения полезных компонентов в технологических растворах (пульпах), автоматической обработки измеренной информации и возможности выдачи результатов обработки в виде выходного сигнала для управления исполняющими механизмами. Основной сложностью в данной задаче является необходимость прямого определения элементов в широком диапазоне содержаний (от 2,0÷10 мг/л до десятков г/л) в агрессивных растворах.

Для снижения порогов обнаружения элементов и повышения чувствительности спектрометра была предложена трех-осевая геометрия измерения. Первичным источником возбуждения может служить рентгеновская трубка БХ-10 с анодом из Ag. Рабочее напряжение на рентгеновской трубке составляет 45 кВ при токе трубки – 0,3 мА. Вторичными излучателями служат Мо или Cd мишени. Материал мишени выбран для наиболее эффективного возбуждения урана при сохранении достаточной статистической представительности внутреннего спектрального стандарта – обратно рассеянного излучения переоблучателя. Для регистрации выбран полупроводниковый детектор Si-PIN с термоэлектрическим охлаждением с энергетическим разрешением 175 эВ ($E_{MnK\alpha}$ -5.9 кэВ). Толщина чувствительной области детектора 500 мкм оказалось достаточной для эффективной регистрации урана по L – серии. Анализ растворов ведется непрерывно с выдачей результатов каждые 600 - 900с. Время анализа зависит от содержания урана в анализируемой точке технологического потока.

Результатом работы стало создание анализатора урана в технологических растворах.

В докладе обсуждаются возможности прямого определения низких содержаний элементов рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным методом непосредственно на технологических потоках и встраивание их в автоматические системы управления технологическими процессами (АСУТП).

Подготовка проб ферросплавов для рентгеноспектрального анализа сплавлением с флюсом на устройстве МАКС-2М

Максимов В. Н.

ООО «Компания открытых систем», Санкт-Петербург

e-mail: analytlabgcn@mail.ru

Пробоподготовка сплавлением с флюсом широко применяется при рентгеноспектральном анализе различных материалов оксидного типа, таких как: стекла, руды, цементы, огнеупоры и т.п.

История анализа ферросплавов повторяет историю анализа оксидных материалов, это первоначальная пробоподготовка прессованием и неизбежный переход к сплавлению.

В настоящее время рядом зарубежных фирм выпускаются устройства для сплавления с флюсом с использованием газового и электрического нагрева образцов. При этом сплавление производится в тиглях из сплава Pt/Au и гравитационное формование стекловидного излучателя-диска в изложнице из такого же сплава.

Ферросплавы как металлы не растворяются в боратах, и поэтому их либо окисляют перед сплавлением, либо сплавляют в смеси нитратов и карбонатов. Боясь за сохранность тиглей из платины, часто создают внутри тигля защитную поверхность из бората, основной части флюса. Все это увеличивает количество операций пробоподготовки и время анализа.

Сплавление на графитовой подложке упрощает пробоподготовку. Сплавление производится непосредственно в тигле-подложке, а расплав не выливают в изложницу, а формируют на этой же подложке металлическим штампом. Полученный образец в виде стекловидного слоя, скрепленного с подложкой, используется для анализа.

Для большинства ферросплавов нет необходимости использовать нитраты, а можно использовать смесь тетрабората лития с карбонатом лития, обладающую достаточными окислительными свойствами. Таким образом, способ пробоподготовки ферросплавов практически не отличается от пробоподготовки оксидных материалов. Единственным отличием может быть только более высокое разбавление образца флюсом от 1:10 до 1:40.

Устройство МАКС-2М автоматически осуществляет все операции пробоподготовки, начиная с ввода смеси пробы с флюсом до вывода готового образца. Время сплавления в любом случае составляет 5-10 минут, что в несколько раз меньше времени получения литых дисков.

В качестве примера можно привести анализ алюминия в феррованадии при содержании ванадия около 80% (графики прессованных и сплавленных образцов), полученный на рентгеновском спектрометре СПЕКТРОСКАН. Разбавление образца феррованадия флюсом 1:10.

Подготовка проб к рентгеноспектральному анализу методом сплавления

Максимов В. Н.

ООО «Компания открытых систем», Санкт-Петербург

e-mail: analytlabgcn@mail.ru

Неоднородность аналитических проб привела к необходимости сплавления.

Эволюция методик сплавления от сплавления, дробления капли расплава и прессования полученного порошка, через сплавление и выливание расплава до сплавления и формования расплава в самом тигле.

Основная часть флюса для сплавления – борат лития. Фазовая диаграмма $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$.

Компоненты флюса – окислители, гомогенизаторы расплава, флюидизаторы, поверхностно-активные вещества. Многофункциональность карбоната лития.

Кислотно-основная теория сплавления. Калькулятор F. Claisse для оптимального определения флюса на основе тетрабората и метабората лития. Определение минимально возможного разбавления пробы флюсом.

Проблемы при сплавлении.

Аппаратурное оформление методик сплавления, преимущества и недостатки различных устройств.



Схема аппаратного оформления методик пробоподготовки сплавлением.

Опыт эксплуатации рентгеновского спектрометра MXF-2400 японской фирмы “Shimadzu” в условиях экспресс-лаборатории ККЦ-2 ОАО “ЗСМК”

*Мандрыгин В.В., Орлова Л.И., Заяц Г.В., Глазкин В.И.
ОАО « Западно- Сибирский металлургический комбинат»
654043, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16
e-mail: rslczl@zsmk.ru*

Для обеспечения высокого уровня качества выплавляемого на ОАО “ЗСМК” металла, необходимо получение достоверных результатов химического анализа таких материалов, как чугун, ферросплавы, ШОС, шлаки.

Точность выполняемого анализа данных материалов в э/лаборатории ККЦ-2 на приборе СРМ-25 не удовлетворяла растущим требованиям технологий, особенно точность анализа фтора, серы, фосфора. В ноябре 2006 года был приобретен рентгеновский спектрометр “MXF-2400” японской фирмы “Shimadzu.” В июле 2007 года прибор внедрен в работу.

Целью данной работы является получение результатов анализа материалов, выполненных на рентгеновском спектрометре “MXF-2400” японской фирмы “Shimadzu,” с высокой точностью.

Были созданы аналитические программы для выполнения анализа следующих материалов: ферросплавы (Fe-Mn, Fe-Si, Si-Ca, Si-Mn, лигатура марганцевая, марганец металлический), ШОС, компоненты составляющие ШОС (пыль производства Al, пыль производства Fe-Si, плавиковый шпат), шлаки, чугун, сталь. Режим рентгеновской трубки - 40kV/70mA. Тип Varian OEG-83J (Rh) с бериллиевым окном толщиной 0,076 мм.

Для обеспечения высокой точности анализа выбран оптимальный способ пробоподготовки анализируемых материалов.

Общепринятыми метрологическими характеристиками, определяющими качество методик выполнения анализа, являются предел обнаружения, прецизионность и правильность. Рассчитанные значения пределов обнаружения элементов значительно ниже результатов, полученных на спектрометре СРМ-25. Прибор прошел поверку. Оценена приборная погрешность прибора. Значения относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности определялись с помощью комплекта ГСО ЛГ стали легированной для элементов Si, Mn, V, Cr, Ni. Полученные результаты значительно ниже допустимых результатов, оговоренных в методике поверки. Рассчитаны показатели внутрилабораторной прецизионности методик выполнения измерений, созданных аналитических программ для анализируемых по ним компонентов за длительный период работы прибора. Полученные значения показателей значительно ниже нормируемых МУ МО 14-1-3-90, и гораздо ниже значений рассчитанных для спектрометра СРМ-25.

В работе представлены преимущества и недостатки аналитического комплекса, проблемы эксплуатации спектрометра MXF-2400.

Выбор способов подготовки проб для рентгеноспектрального флуоресцентного анализа ферросплавов

Марьина Г.Е., Карпов Ю.А.

ФГУП «Гиредмет», г. Москва, e-mail: marge@girmet.ru

Ферросплавы – достаточно сложные объекты для анализа. Необходимо контролировать не только содержание основных компонентов, но и макрокомпонентов и микропримесей (одновременное определение до 18 элементов в пробе).

При протекании металлургических процессов кристаллизации получаемого слитка ферросплава не удастся обеспечить достаточно равномерное распределение элементов в объеме. Это связано с тем, что компоненты, входящие в состав ферросплава, взаимодействуя между собой, формируют гетерофазную структуру металла, в состав которого могут входить соединения с различной температурой плавления и плотностью, твердые растворы переменного состава и т.д. Наибольшее влияние на структуру и изменчивость химического состава металла оказывает, как правило, взаимодействие легирующего элемента с железом, присутствующим в значительных количествах в большинстве типов ферросплавов, и с элементами-восстановителями (углерод, кремний, алюминий); в отдельных случаях возможна ликвация вследствие взаимодействия легирующих элементов с прочими элементами сплава.

Основными методами промышленного анализа металлургической продукции являются атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, спектрофотометрический методы, используют рентгеноспектральный метод. В связи со сложностью и дороговизной оборудования и различными возможностями методов распространение и широта использования физических методов неодинаковы. Рентгенофлуоресцентный анализ благодаря высокой точности, производительности, универсальности, экспрессности является наиболее перспективным при решении задач аналитического контроля ферросплавов.

Как правило, результат рентгеноспектрального анализа определяется предшествующим процессом опробования (отбора и подготовки проб). Способ подготовки пробы к анализу следует выбирать с особой тщательностью. Необходимо, чтобы анализируемые пробы, стандартные образцы и образцы сравнения были подготовлены одинаковым способом, по воспроизводимым методикам. Используемый метод должен быть достаточно простым, недорогим и экспрессным, не вносящим систематических погрешностей в результат определения.

К рассмотрению предлагается 4 способа подготовки проб ферромолибдена для проведения анализа на новом волновом рентгенофлуоресцентном анализаторе ARL OPTIM'X фирмы «Thermo Fisher Scientifics» (Швейцария): анализ монолитных проб; порошковых проб, спрессованных в таблетки; излучателей, полученных сплавлением, и растворов. Описаны необходимые материалы и реактивы, этапы проведения эксперимента и сравнительный анализ данных способов подготовки проб применительно к рентгеноспектральному анализу.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ НШ – 1651.2008.3

Рентгенорадиометрический анализ залежей, подстилающих флюоритовые руды

Метелев А.Ю.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: metelev@ich.dvo.ru

При разработке месторождений флюоритовых руд Ярославского ГОК в подстилающих осадках встречаются объекты, анализ которых необходимо для их дальнейшего использования. К таким объектам относятся цинковые руды (необходимо определение Zn, Fe, As), тантал-ниобиевые залежи (Ta, Nb, W) и прочие (Sn, Rb, Cs и др.). Ранее нами была разработана методика рентгенорадиометрического определения Zn, Fe и As в продуктах переработки цинковой руды [1]. В настоящей работе показана возможность определения содержания олова и других элементов в залежах, подстилающих флюоритовые руды.

Измерения выполнялись на полупроводниковом Si(Li) детекторе с чувствительной поверхностью 25 мм² и энергетическим разрешением 200 эВ по линии Mn. Для возбуждения характеристического рентгеновского излучения использовались радионуклидные источники Pu-238, Am-241 и Co-57 с активностью от 10 до 70 мКи. Поверхностная плотность анализируемых образцов составляла ≥ 2 г/см², что отвечает насыщенному по толщине слою образца. В качестве аналитического параметра использовали как интенсивность аналитической линии, так и спектральное отношение. Содержание элемента в пробах рассчитывали относительным методом, используя градуировочные зависимости, полученные по результатам измерений специально подготовленных образцов.

Разработана методика определения олова при содержании 0,05-5 %. При использовании Am-241 и времени анализа 100-300с повторяемость анализа (относительное среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости) по результатам двух параллельных измерений 100 проб составляет 2,4-0,7 %отн. Коэффициент чувствительности составляет 200 имп/с/%. Возможен анализ с использованием Pu-238. При этом время анализа увеличивается до 1800 с, повторяемость анализа составляет 8,6-2,8 %отн, коэффициент чувствительности 2 имп/с/%. Одновременно с Sn возможно определение Fe, As, Zr, Cs, Ba.

Для определения оптимальной массы образца получена экспериментальная и теоретическая зависимость интенсивностей аналитической линии и некогерентного излучения от поверхностной плотности пробы. Для теоретического расчета интенсивности аналитических линий использовалась разработанная нами программа, позволяющая проводить построение спектра характеристического рентгеновского излучения по заданным условиям анализа и химическому составу пробы.

Разработаны методики определения Nb (0,01-0,1 %) и Ta (0,01-0,5 %). Для Nb использовали K_α-линию и источник возбуждения Am-241. Для Ta L_α и L_β- линии и Pu-238. При этом определению мешают K_α-линии Cu и Zn, присутствующих в пробах. Использование K_α-линий Ta и источника возбуждения Co-57 позволяет избавиться от наложений на аналитическую линию. Определены повторяемость и правильность методик анализа.

Разработанные методики используются для анализа объектов Ярославского ГОК.

1. А. Ю. Метелев, В. В. Иваненко, В. Н. Кустов, А. Н. Чопик В. З. Шестовец.

Рентгенорадиометрический анализ продуктов переработки цинковой руды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т.69. №11. С.23-25.

Опыт рентгенофлуоресцентного анализа ферросплавов

Михайлова Т.Л., Норицын С.И., Шуняев К.Ю.

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: nsi@bk.ru

Выяснялась возможность исследования ферросплавов методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Анализировались следующие концентрации и составы: Fe-Mn (64-97% Mn), Fe-Nb (60-67% Nb), Fe-W (53-86% W), Fe-Mo (44-73% Mo) на содержание основных компонентов и примесей.

Анализ ферросплавов методом РФА затруднён из-за их повышенной прочности. Пробоподготовка осуществлялась следующим образом. Измельчение исходного материала производилось в вибромельнице ROCKLABS в циркониевой ступке, обычно, в течение 5 минут. Затем измельченный до размеров менее 50 мкм порошок прессовали с воском (в отношении проба: воск = 5:1) на гидравлическом прессе под давлением 30 тонн на подложку из борной кислоты, в итоге получали излучатели диаметром 40 мм. Метод пробоподготовки с воском оказался наиболее подходящим для анализа, поскольку метод сплавления с флюсом не подходит из-за потерь легких элементов.

Измерения интенсивностей аналитических линий выполнены на волнодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре S4 EXPLORER фирмы Bruker. Условия съёмки: рентгеновская трубка AG Rh 22 мощностью до 1 кВт, бериллиевое окно 75 мкм, потенциал до 50 кВ, кристаллы PET и LiF(200).

Оптимальные условия возбуждения и регистрации спектров каждого элемента подбирали с использованием метода математического планирования эксперимента. Для учета матричных влияний использовали способ альфа-коррекции с фиксированными коэффициентами, обеспечивающий в выбранных условиях возбуждения спектров минимальные стандартные отклонения результатов анализа по всем определяемым элементам.

Для градуировки использовались стандартные образцы ферросплавов выпускаемых ЗАО «ИСО», а также многократно проанализированные (методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмы) рабочие пробы данных ферросплавов. Полученные градуировочные графики охватывают диапазон (для основных элементов):

- феррониобий (Nb 35.2-68.8% масс),
- ферромарганец и марганец металлический (Mn 69,9-96,7% масс)
- ферромолибден (Mo 44.1-73.4% масс),
- ферровольфрам (W 53.3-84.6% масс).

Стандартные отклонения определения концентраций элементов, в указанных выше диапазонах, рассчитаны по программе SPECTRA-plus и составили: St.dev. (Mn) = 0,19%, St.dev.(Nb) = 0,12%, St.dev.(W) = 0,46%, St.dev.(Mo) = 0,65%.

В результате проведенной работы можно сделать вывод о принципиальной возможности одновременного количественного определения основных компонентов ферросплавов и примесей методом РФА. Однако изнашивание дорогостоящей ступки измельчителя, ограничивает возможность его масштабного использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Ведущие научные школы» (НШ-4358.2008.3).

Рентгеновские методы анализа нанослоев, разработанные в Харьковском политехническом институте

Михайлов И.Ф.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Обсуждаются методы рентгенофлуоресцентного, рентгеноструктурного анализа и рентгеновской рефлектометрии, модернизированные для изучения нанослоев.

1. Рентгенофлуоресцентное определение толщины в диапазоне от 1 нм до 10^4 нм и элементного состава для пленок, содержащих химические элементы от углерода ($Z=6$) до урана производится путем сравнения спектров пленки и подложки. В качестве стандартных образцов для количественных измерений применены многослойные периодические структуры, аттестуемые электронной микроскопией *cross-section* и рентгеновской дифракцией в скользящем пучке.

2. Определение толщины, плотности и шероховатости по угловой зависимости $R(\theta)$ рентгеновского коэффициента отражения вблизи угла Брюстера. Реализован *in situ* мониторинг толщины и плотности растущего слоя по изменению R со временем при постоянном угле падения.

3. Определение статистических характеристик поверхности и нанослоев по рентгеновским индикатрисам рассеяния вблизи угла Брюстера. Получены экспериментальные Фурье-спектры поверхности. Обсуждается переход от фрактальной к гладкой поверхности при увеличении толщины нанослоев. Приведены результаты *in situ* мониторинга изменений в нанослоях металлов на кремнии при облучении вакуумным ультрафиолетом.

4. Рентгеноструктурный анализ нанослоев. Разработана схема съемки, в которой дифракционный вектор лежит в плоскости слоя. Это позволяет уменьшить влияние уширения Селякова-Шеррера и получать дифрактограммы поверхностных слоев толщиной от 1,5 нм. Представлены экспериментальные данные для нанослоев никеля (1,5 нм) и оксидов ниобия (3,5 нм).

5. Рентгеновская тензометрия в скользящем пучке. Рассматриваются результаты определения остаточных напряжений в нанослоях.

Разработанные методы позволяют структурно аттестовать нанослои без их разрушения.

Количественное определение кислорода и углерода методом РФА

*Михайлов И.Ф., Батурин А.А., Бугаев Е.А., Михайлова И.В.**

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт», Харьков,

**Испытательный центр «УкрНИИМет», Харьков*

До недавнего времени считалось, что количественный анализ легких элементов методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) нецелесообразен, поскольку из-за низкого уровня сигнала РФА сильно проигрывает по чувствительности и точности методам оптической спектроскопии. При этом преимущества РФА очевидны: большой объем зоны усреднения и возможность измерения гетерогенных систем. Сегодня благодаря успехам в концентрировании пучков и повышению КПД рентгенооптических схем удастся обеспечить необходимый для точных измерений набор импульсов на линиях углерода и кислорода. Поэтому качество измерений зависит от уровня фонового сигнала, то есть от контрастности линий.

При измерениях углерода в нелегированных сталях методом градуировочной функции на спектрометре СПРУТ –ВМ нам удалось снизить фон до 10,6 имп/с при концентрационной чувствительности 7,8 имп/(с·%мас). Это обеспечивает определение углерода в диапазоне концентраций 0,1÷1,4%мас с точностью $\pm 0,04\%$ мас, что соответствует требованиям ГОСТ для оптической спектроскопии.

РФА предоставляет уникальную возможность количественных измерений в гетерогенных системах Zn-ZnO, Al-Al₂O₃ и Fe-FeO по соотношению интенсивностей линий O-K_α, Zn-L_α, Al-K_α и Fe-L_α соответственно. Представлены результаты измерения фтора, кислорода и углерода в порошковых пробах руды путем расчета спектра методом фундаментальных параметров. Обсуждается корректировка этих параметров в «легкой» области спектра. Спектры получены с применением новых многослойных рентгеновских зеркал Co-C, имеющих рекордный коэффициент отражения на линии углерода.

Минимальный уровень пробоподготовки, большая зона усреднения информации и хорошая точность подтверждают целесообразность дальнейшего развития методов РФА легких элементов, в первую очередь, для исследования гетерогенных систем.

Метрологические аспекты анализа методами лазерной микрозондовой масс-спектрометрии и локальной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

*Можаров С.А., Рехарская Е.М., Куприянова Т.А., Борзенко А.Г.
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
e-mail: borzenko@environment.chem.msu.ru*

Прогресс в развитии современных технологий формирует потребность осуществления аналитического контроля целого ряда новых объектов сложного физико-химического состава (среди них, например, различные диэлектрические защитные и разделительные слои на металлах и полупроводниках, подложки для создания эпитаксиальных структур). Одной из основных проблем при анализе таких объектов является необходимость определения элементного и фазового состава, характера химической связи в минимальном объеме вещества (~1-5 мкм³). Для этих целей, как правило, используют зондовые методы, в которых аналитический сигнал генерируют высокоэнергетическими пучками электронов и ионов, рентгеновским и лазерным излучением.

Одним из таких методов является лазерная микрозондовая масс-спектрометрия (ЛММС), Это универсальный метод локального анализа, который позволяет эффективно решать большой круг аналитических задач. ЛММС позволяет определять все элементы периодической системы на уровне содержания до 10⁻⁴ % из объема в несколько кубических микрометров, характеризуется высокой экспрессностью, позволяющей создавать карты распределения элементов на поверхности анализируемого объекта, а также определять изотопный состав. Кроме того, современные разновидности метода, такие как MALDI, SALDI и DIOS, позволяют проводить молекулярный анализ органических веществ в широком диапазоне масс.

Однако, наряду с вышеперечисленными достоинствами, отмечается низкая воспроизводимость ($S_r \sim 0,05-0,15$) получаемых результатов. Очевидно, что эта цифра является суммой методических и приборных погрешностей, а также составляющей, обусловленной химической неоднородностью анализируемого объекта. Анализ работ по лазерной масс-спектрометрии, свидетельствует о том, что во многих случаях не уделяется должного внимания подбору экспериментальных условий для достижения лучшей правильности и воспроизводимости. Представляло интерес провести сопоставительный анализ результатов, полученных методами лазерной микрозондовой масс-спектрометрии и локальной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В работе изучено влияние аппаратурных факторов на формирование аналитического сигнала и метрологические характеристики анализа методами лазерной микрозондовой масс-спектрометрии и локального рентгенофлуоресцентного анализа.

Алгоритмическая классификация уравнений связи

Молчанова Е.И., Федоров В.В.

*Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск,
e-mail: moleli@irgups.ru*

Большинство вариантов уравнений связи, используемых в программном обеспечении аналитических комплексов, приводятся к общему виду, который можно получить разложением в ряд Тейлора функции обратной удельной интенсивности (C_i/I_i) определяемого элемента в точке ОС (опорный образец):

$$C_i = C_i^* \left(1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j\right) \quad (1)$$

$$C_i^* = f(I_i) \quad (1a)$$

где C_j - содержание влияющего элемента j в анализируемом и опорном образце соответственно; α_{ij} коэффициент влияния элемента j на интенсивность I_i флуоресценции элемента i ; C_i^* - приведенное содержание элемента i [1], соответствующее измеренной величине I_i при отсутствии влияния элементов j .

При градуировании уравнений связи, в общем случае, необходимо решить две задачи: построить градуировочный график (1a) и выбрать вид функции, аппроксимирующей разброс точек $C_i = f(C^{\rightarrow})$ вокруг этого графика, обусловленный влиянием химического состава образца на I_i . Авторы уравнений решают обе эти задачи различными способами, но многие алгоритмы, используемые при градуировании этих уравнений подобны.

Существующее многообразие форм уравнения (1) определяется [2,3]:

- выбором переменных в выражении (1) при описании зависимости $C_i = f(C^{\rightarrow})$: C_j или I_j ;
- выбором опорного образца для расчета теоретических коэффициентов влияния: одноэлементный образец, стандартный образец или проба;
- способом учета зависимости α -коэффициентов от состава образцов: $\alpha_{ij} = const$ или $\alpha_{ij} = f(C_j)$ или $\alpha_{ij} = f(C_j, C_k)$ или расчет коэффициентов в точке пробы;
- заданием функции (1a) в виде: $C_i^* = R_i$ или $C_i^* = C_i^c / I_i^c \times I_i$ или *графика*.

Определив в выражении (1) области применения переменных (C_j или I_j), а также варианты построения функции (1a), выбора опорного образца для расчета теоретических коэффициентов влияния и способа учета зависимости α -коэффициентов от состава образцов, можно, исходя из конкретной аналитической задачи, построить оптимальную градуировочную характеристику, без привязки к конкретному авторскому уравнению связи.

1. Jongh W.K. X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix correction stainless steel // X-Ray Spectrometry.-1973.-Vol.2, N 4.-P. 151-158.
2. Молчанова Е.И., Смагунова А.Н., Козлов А.В., Азьмуко Н.Н. Уравнения связи в рентгенофлуоресцентном анализе (обзор) // Заводск. лаборатория.- 1994, Т.60, №2.- С.12-21.
3. Молчанова Е.И., Смагунова А.Н., Апрельков Н.Г. Две тенденции расчета фундаментальных α -коэффициентов при рентгенофлуоресцентном анализе материалов широкопеременного состава // Заводск. лаборатория.- 2001, Т.67, №2.- С.12-17.

Монохроматическая модель возбуждения рентгеновской флуоресценции полихроматическим излучением: новые алгоритмы и перспективы использования

Моногарова О.В., Осколок К.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

e-mail: o_monogarova@mail.ru

Правильность результатов количественного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) сложных многокомпонентных систем в значительной мере зависит от адекватности теоретического описания матричных эффектов при расчёте поправочных коэффициентов. Для учёта эффекта фильтрации полихроматического излучения рентгеновской трубки поверхностными слоями анализируемого образца в 60–80-е гг. прошлого века использовали монохроматическое приближение. Непрерывный тормозной (или смешанный) спектр первичного излучения заменяли δ -функцией виртуального монохроматического источника (ВМИ) с аналогичным эффектом возбуждения, что позволяло существенно сократить объём необходимых вычислений. С начала 90-х гг. в связи с широким распространением компьютеров монохроматическую модель сменил полихроматический подход, позволяющий последовательно учитывать вклад всех составляющих спектра возбуждения рентгеновской флуоресценции при расчёте поправочных коэффициентов для количественного РФА.

Для возможности расчёта параметров ВМИ без специализированных вычислительных средств аналитические выражения выводили с использованием не всегда корректных волновых распределений интенсивности первичного рентгеновского излучения и массовых коэффициентов поглощения. Поэтому погрешность результатов анализа оказывалась выше. Существует мнение, что сопоставимого уровня погрешности принципиально нельзя достичь даже в случае применения лучших монохроматических моделей, поскольку длина волны ВМИ всегда зависит от содержания определяемого элемента. Для подтверждения этой точки зрения проводят анализ, используя ВМИ с длиной волны K_{α} -излучения материала анода в смешанном спектре рентгеновской трубки [1], что в общем случае некорректно. Независимо от используемой модели существует неопределённость значений фундаментальных параметров, зависящих от *a priori* неизвестного состава пробы. В процессе вычислений эта неопределённость постепенно нивелируется итерационным путём при уточнении, как искомого содержания, так и длины волны ВМИ.

Лаконичность описания, очевидность физического смысла и сравнительно небольшой объём вычислений при условии достижения сопоставимого уровня погрешности результатов анализа позволяют монохроматической модели эффективно конкурировать с полихроматическим подходом при разработке теории РФА гетерогенных объектов, оценке микроабсорбционной неоднородности, совершенствовании метода фундаментальных параметров, проведении экспрессного количественного анализа. В настоящей работе предложен новый подход к расчёту параметров ВМИ полубесконечных и тонкоплёночных образцов. Соответствующие аналитические выражения получены с использованием корректных волновых распределений интенсивности первичного рентгеновского излучения и массовых коэффициентов поглощения и учётом влияния мешающих элементов. Изучена зависимость параметров ВМИ от толщины образца.

1. *R.M. Rousseau. // Spectrochim. Acta B. 2006. V. 61. P. 759-777.*

Определение формы нахождения железа в минералах по эмиссионным рентгеновским спектрам

Муханова А.А., Куприянова Т.А., Моргунова А.А.*

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка,

e-mail: mukhanova@iem.ac.ru

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва*

Определение формы нахождения железа в различных минералах, входящих в состав одной породы необходимо для решения важных геологических задач. Например, для определения температуры и давления образования метаморфических комплексов, определения структурных параметров (длины связи, координационного числа или валентности) железа, входящего в состав минерала или фазы небольшого (до 10 мкм) размера, без извлечения из породы.

В работе предлагается способ определения формы нахождения железа в минералах и фазах малого размера по первичным эмиссионным рентгеновским спектрам, полученным с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega II XMU с волновым спектрометром (INCA, Oxford Instrument). В качестве аналитического сигнала использовали отношения интегральных интенсивностей двух линий характеристического рентгеновского эмиссионного спектра железа: $FeK\beta_5/FeK\beta_1$. Первая из них соответствует электронному переходу с участием внешней электронной оболочки и, соответственно, испытывает влияние со стороны ближнего окружения атома железа, которое выражается в изменении формы линии $FeK\beta_5$ и ее интегральной интенсивности (ИИ). ИИ этой линии также зависит и от содержания железа в анализируемой фазе. Вторая линия ($FeK\beta_1$) обусловлена электронным переходом между внутренними оболочками. Ее ИИ зависит только от содержания железа в анализируемой фазе. Таким образом, нормируя ИИ последней эмиссионной линии железа $FeK\beta_5$ на ИИ $FeK\beta_1$ линии получаем аналитический сигнал, зависящий только от влияния ближнего окружения атома железа. Этот аналитический сигнал будем называть ОИИ ПЭЛ (относительная интегральная интенсивность последней эмиссионной линии). Данный подход был разработан для рентгенофлуоресцентного метода анализа и был успешно применен для определения формы нахождения As и Se в массивных образцах (стеклах) [1].

На основных минералах железа (магнетите, гематите, пирите), металлическом железе и железосодержащих минералах (гранатах, пироксенах), выделенных в чистом виде, исследованы изменения ОИИ ПЭЛ железа в зависимости от степени окисления, некоторых термодинамических характеристик минералов, длины связи и т.д. Аналогичные зависимости получены для пироксенов и гранатов без их извлечения из породы.

1. Куприянова Т.А., Филиппов М.Н., Лямина О.И. Исследование влияния химической связи на интегральную интенсивность линий эмиссионного рентгеновского спектра мышьяка. // Журнал структурной химии. 2003. Т.44. №3. С.460-471.

Расчёт волнового распределения интенсивности полихроматического первичного рентгеновского излучения, многократно рассеянного в лёгкой матрице

Осколок К.В., Моногарова О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru

Наряду с истинным поглощением и однократным рассеянием взаимодействие жёсткого рентгеновского излучения с лёгкой матрицей сопровождается многократным диффузным рассеянием фотонов. При проведении рентгенофлуоресцентных измерений данный эффект в заметной степени сказывается на:

- волновом распределении интенсивности фонового сигнала в коротковолновой области спектра, обусловленного когерентным и некогерентным рассеянием тормозного и характеристического излучения рентгеновской трубки поверхностными слоями анализируемого образца,
- распределении интенсивности первичного рентгеновского излучения по глубине образца и эффективности возбуждения рентгеновской флуоресценции (особенно при определении тяжёлых элементов в лёгких матрицах),
- ослаблении интенсивности коротковолнового характеристического рентгенофлуоресцентного излучения в лёгких матрицах.

Теоретическое описание перечисленных матричных эффектов необходимо для расчёта поправочных коэффициентов при проведении количественного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Как правило, для учёта вклада многократного рассеяния в интенсивность измеряемого сигнала достаточно ограничиться рассмотрением случая двукратного рассеяния рентгеновских лучей. Один из наиболее известных и широко используемых алгоритмов для решения данной задачи был разработан Уорреном [1]. Он предложил приближенное аналитическое выражение для оценки вклада двукратно рассеянного монохроматического излучения в интенсивность рефлексов при измерении рентгенограмм поликристаллических и аморфных материалов. К сожалению, специфичность модели Уоррена не позволяет использовать её непосредственно для решения перечисленных выше задач РФА. В частности, равенство углов падения и рассеяния излучения является лишь частным случаем. Кроме того, в предложенной модели для учёта когерентного и некогерентного рассеяния используются сечения, рассчитанные по формулам Томсона и Кляйна-Нишины [2]. Данные выражения являются упрощёнными и не вполне корректными, поскольку рассеяние фотона на электронных оболочках атома рассмотрено как рассеяние на совокупности несвязанных электронов.

В настоящей работе предложен алгоритм расчёта отношения интенсивности одно- и двукратно когерентно и некогерентно рассеянного излучения в коротковолновой области спектра для лёгких матриц с использованием более корректных волновых и угловых функций коэффициентов рассеяния. Развитый подход применён к расчёту поправочных коэффициентов при описании рассеяния полихроматического рентгеновского излучения на аморфном образце при определении спектра испускания рентгеновской трубки по разработанному ранее алгоритму [3].

1. Warren B.E., Mozzi R.L. // J. Appl. Cryst. 1975. V. 8. N 1. P. 674.

2. Рентгенотехника: Справочник. Под ред. Клюева В.В. М.: Машиностроение, 1992.

3. Осколок К.В., Моногарова О.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. 2006. Т. 47. С. 409.

Рентгенофлуоресцентное определение состава, свойств и продуктов взаимодействия хромогенных полидентатных целлюлозных полос и дисков

Островская В.М., Лямина О.И., Куприянова Т.А., Первеев Р.И.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
e-mail: ostr@igic.ras.ru*

**ФГУП "25 Государственный научно-исследовательский институт
Минобороны России"*

При создании и применении ионообменных хромогенных полидентатных целлюлоз (ПЦ) важно определить их состав, ионообменные свойства и найти форму и метод их эффективного применения в экспресс-анализе. Для этого универсальным оказался метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), который был применен для изучения гетарилформазанцеллюлоз, гетерилгидразонцеллюлоз, арилазоолигооксаалкилцеллюлоз и их комплексов с металлами. ПЦ в форме индикаторных полос (ИП) и дисковых мембран (ДМ) имеют преимущества перед целлюлозными бумагами с адсорбционно закрепленными индикаторами в том, что способны к концентрированию следовых количеств металлов с одновременным цветовым переходом. ПЦ регенерируются при $\text{pH} < 1$. Матричный синтез на листовой целлюлозе (ЛЦ) по сравнению с синтезом на волокнистой целлюлозе (ВЦ) (с последующим отливом листов бумаги) обуславливает расположение функционально-аналитических групп (ФАГ) лишь на поверхности ЛЦ, что приводит к меньшей статической обменной емкости (СОЕ), но к более высокой чувствительности (так как внутри ИП не маскируется часть определяемого металла) по сравнению с листами из ВЦ, которая больше пригодна для изготовления ДМ, трубок и многослойных тест-средств.

Диски из ПЦ $\varnothing 24$ мм закрепляли на фильтре $\varnothing 38$ мм из бумаги-основы для экспресс-тестов марки I. РФА был проведен на рентгеновском спектрометре VRA-33 (Германия) с Ag-трубкой при напряжении 28 кВ и токе 40 мА в вакууме по аналитическим линиям K- и L-серий [кристалл-анализатор LiF(420) и LiF(200)], детектор: пропорциональный и сцинтилляционный счетчики.

По градуировочным графикам определено количество серы в гетероциклах, а также металла, координированного на ПЦ, и показано отделение с ПЦ анионов исходных солей металлов. По соотношению в комплексах азота, серы и меди установлен состав ФАГ : М = 1 : 1. СОЕ определена по цветовым обменным реакциям ПЦ с солями металлов, сопровождающимся образованием на ПЦ внутрикомплексных группировок, а также при определении в пробе выделяемых эквимольных количеств протонов и анионов исходных солей и несорбированных остатков металла. СОЕ равно для ВЦ 0.2–0.4, для ЛЦ 0.05–0.1 мг-экв/г. На ИП и ДМ осуществлено динамическое и статическое концентрирование металлов с одновременным получением в зоне концентрирования цветового перехода. Достигнут предел обнаружения 0.0005–0.01 мг/л. Наблюдалась абсолютная селективность метода РФА при определении Ag, Bi, Se, Cd, Co, Cu, Er, Eu, Fe, Hg, La, Mn, Nd, Ni, Pb, Sm, Y, Zn в их смесях в водных объектах в условиях, при которых сумма сконцентрированных элементов не превышает СОЕ матрицы. Определение этих же элементов с помощью ИП с карманным концентратором и цветовым компаратором так же чувствительно, но менее селективно.

Об атомных и массовых долях состава вещества в рентгеноспектральном анализе

*Никольский А.П.
г. Москва*

Содержание i -го элемента в атомных долях:

$$C_a = \frac{n_i}{\sum n_j} \quad (1)$$

где n_i – число атомов i -го элемента в пробе с общим числом атомов $\sum n_j$.

Содержание i -го элемента в массовых долях:

$$C_m = \frac{n_i \cdot m_i}{\sum n_j \cdot m_j} \quad (2)$$

где m_i – атомная масса i -го элемента в пробе общей атомной массой $\sum n_j \cdot m_j$.

Из (1) и (2) имеем:

$$C_m = \frac{m_i \cdot \sum n_j}{\sum n_j \cdot m_j} \cdot C_a = K \cdot C_a \quad (3)$$

$$K = \frac{m_i \cdot \sum n_j}{\sum n_j \cdot m_j} \quad (4)$$

Поскольку $m \approx 2Z$ (Z – порядковый номер элемента в периодической системе),

$$K \approx \frac{Z_i \cdot \sum n_j}{\sum n_j \cdot Z_j} \quad (5)$$

При $Z_i \approx Z_j$ $K \approx 1$. При $Z_i \neq Z_j$ $K \neq 1$ и C_m не совпадает с C_a .

В качестве конкретного примера сопоставления C_a и C_m рассмотрим систему ^{13}Al - ^{26}Fe , см. расчётную таблицу.

C_a		0	0,25	0,5	0,75	1
C_m	Al	0	0,14	0,33	0,6	1
	Fe	0	0,4	0,67	0,86	1

Выводы:

1. Шкала C_a равномерна, а шкала C_m не равномерна по отношению к числу атомов рассматриваемого элемента.
2. Как следствие п.1, в отсутствие межэлементных влияний (моноатомный слой) зависимость $I = f(C)$ линейна при $C = C_a$ и нелинейна при $C = C_m$.
3. Нелинейность $I = f(C_m)$ обусловлена исключительно нелинейностью шкалы C_m по отношению к числу излучающих атомов, т.е. деформацией оси абсцисс при переходе от C_a к C_m . Величины I остаются неизменными и лишь сдвигаются влево или вправо по оси абсцисс.

Определение концентраций макро и микроэлементов в горных породах на спектрометре S4 Pioneer методами сплавления и прессования проб

Ноздрачев Е.А.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток
e-mail: nea99@mail.ru*

В Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН были отработаны и опробованы на материале различных горных пород (от ультраосновных до ультракислых) методики приготовления плавленых дисков и прессованных таблеток, предназначенных для непосредственного определения концентраций петрогенных и микроэлементов на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer фирмы "Bruker AXS". Для приготовления дисков необходимо существенно меньше материала (1 грамм прокаленного вещества), чем для приготовления таблеток (7 грамм вещества). На примере петрогенных элементов и ряда микроэлементов (Ba, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga) было проведено сравнение данных определения их концентраций по дискам и таблеткам (см. табл.1). Изучались образцы с высокими содержаниями Cr, Ni (ультраосновные породы Сихотэ-Алиня), и с высокими концентрациями Ba, V (углеродистые силициты Сихотэ-Алиня), а также, для полноты картины, основные и средние породы других магматических комплексов Приморья и Камчатки с умеренными содержаниями всех элементов. Всего для проведения исследования было подготовлено не менее 15 образцов от каждого типа пород. Относительные отклонения значений концентраций, определяемых по прессованным таблеткам, от значений, определяемых по плавленым дискам, составляют, например, для MgO от -52 до +19 отн.%; для SiO₂ от -10 до +12 отн.%. Чувствительность выше у прессованных таблеток, в то время как стандартные отклонения, которые характеризуют точность построения калибровочных графиков, существенно ниже у плавленых дисков (см. табл.2).

Таблица 1

Элемент		Ba	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
m	д	320	1160	950	1390	1930	1990	3120	3370
	т	2760	8860	7390	12200	15750	21000	26190	30060
C _{пр}	д	8	4	5	3	3	3	2	2
	т	6	3	4	2	2	2	2	2

д -диск; т -таблетка; m – чувствительность ((имп/с)/%); C_{пр} – предел обнаружения (г/т).

Таблица 2

Элемент	ΔC		δ	m	Элемент	ΔC		δ	m
MgO	0.05-45	д	0.1	2320	SiO ₂	33-77	д	0.39	970
		т	0.99	9670			т	1.36	4280

ΔC – диапазон концентраций (масс. %); δ - стандартное отклонение (%).

Использование методов сплавления и прессования проб одновременно, не в ущерб какому-либо, позволяет проводить количественные определения концентраций обширного набора элементов и в широком диапазоне их значений, характерном для природных образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта ДВО РАН (№ 06-III-B-04-098).

Сочетание способа фундаментальных параметров с регрессионным подходом в рентгенофлуоресцентном анализе

Павлинский Г.В., Владимирова Л.И.

*НИИ прикладной физики Иркутского госуниверситета, г. Иркутск
e-mail: pavlinsky@chem.isu.ru*

Для реализации способа фундаментальных параметров (СФП) требуется весьма ограниченное число градуировочных образцов, а его алгоритм предусматривает возможность улучшения метрологических характеристик по мере совершенствования теории возбуждения флуоресценции. СФП предполагает определение содержаний всех элементов, формирующих анализируемый материал. Погрешность современных вариантов СФП при благоприятных условиях составляет десятые доли процента (отн.)

Классический вариант способа фундаментальных параметров предполагает сопоставление относительных интенсивностей флуоресценции анализируемого материала и стандартного образца. В идеальном случае (например, при расчетном моделировании экспериментальных интенсивностей) для реализации СФП достаточно одного многокомпонентного стандартного образца. Однако, использование классического варианта СФП требует предварительной очистки измеренной интенсивности рентгеновской флуоресценции от фоновой составляющей, а также не допускает систематических погрешностей при предусмотренном алгоритмом итерационном расчете интенсивностей определяемых элементов.

Для избежания указанных ограничений предлагается комбинировать СФП с регрессионным подходом. Действительно, современная рентгенофлуоресцентная аппаратура характеризуется высокой воспроизводимостью измерения аналитических сигналов. Поэтому рационально отказаться от использования относительных интенсивностей и установить непосредственную зависимость между экспериментальными и расчетными величинами интенсивности рентгеновской флуоресценции. Регрессионное нахождение коэффициентов такой зависимости потребует некоторого увеличения числа градуировочных образцов.

Реализация предложенного подхода осуществлена с использованием смоделированных экспериментальных интенсивностей, полученных путем их расчета с добавлением некоторой произвольной фоновой составляющей. Указанная составляющая принималась постоянной для каждого элемента, но различной для разных элементов. Кроме того, расчет интенсивностей был выполнен при учете и при пренебрежении ионизацией атомов фото- и Оже электронами, возникающими в облучаемом материале. Как известно, вклад этого процесса в возбуждение рентгеновской флуоресценции элементов с малым атомным номером в ряде случаев оказывается определяющим. Анализируемый материал имитировался углеродсодержащими сталями и горными породами, содержащими кислород и углерод. Для анализа указанных материалов использованы 4 – 5 градуировочных образцов. При предложенном подходе интенсивности аналитического сигнала можно не очищать от фоновой составляющей. Кроме того показано, что расчетное моделирование аналитических сигналов элементов с $Z < 10$ можно осуществлять без учета ионизирующего действия фото- и Оже электронов, если при этом систематическая погрешность расчета интенсивности отдельных проб меняется незначительно. Погрешность анализа растет по мере увеличения непостоянства вклада рассматриваемых электронов. Если эти вклады для анализируемых проб различаются существенно, то учет влияния фото и Оже электронов в расчетном моделировании становится необходимым.

Оценка стабильности излучателей при рентгенофлуоресцентном анализе порошков сухого молока

Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н.
Институт геохимии СО РАН, 664033, г. Иркутск, а/я 4019,
ул. Фаворского 1а, e-mail:galinap@igc.irk.ru

Температурное и радиационное воздействия на порошки сухого молока приводят к плавлению молочного жира и агрегации липидов на поверхности излучателя, денатурации белковых частиц, протеканию окислительных реакций, сопровождающихся разрывом структурных связей и образованию летучих соединений [1]. Такие внутренние изменения физико-химических свойств пробы неизбежно приведут к изменению метрологических характеристик методики анализа.

В данном сообщении приводятся результаты изучения влияния стабильности излучателей на результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr в порошках сухого молока. Изучение было выполнено для порошков с разным содержанием жира: 30, 15, 0 %. Интенсивности аналитических линий определяемых элементов измеряли на спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS), во внутреннем объеме которого поддерживается температура 38 °С.

Были реализованы две временных схемы облучения излучателей. В первой схеме, излучатели измерялись по программам «Методики измерения» (~10 мин), число измерений N=10-15. Во второй схеме излучатель, помещенный в спектрометр, измерялся последовательно 10 раз (суммарное время облучения ~2 ч). Взвешивание излучателей показало, что после такого воздействия масса излучателей уменьшилась на 1-2 %.

Оценены тенденции изменения интенсивности аналитической линии от времени воздействия и числа измерений N. Показано, что для каждой схемы интенсивности аналитических линий элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca растут (коэффициенты корреляции $r=0.80-0.95$). Для микроэлементов Al, Si, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr из-за высокой неоднородности распределения их в порошках и низкой статистики счёта коэффициенты корреляции таких зависимостей не выше 0,55.

1. *Рогожин В.В.* Биохимия молока и молочных продуктов: Учебное пособие. - СПб. ГИОРД, 2006. – 320с.

Применение портативных и переносных анализаторов состава для неразрушающего контроля конструкций строящихся и эксплуатируемых АЭС

*Першин Н.В.,
ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, e-mail: vvv@prometey2.spb.ru*

Характерной особенностью АЭС является широкий круг используемых материалов, подлежащих контролю - это различные стали, бронзы, латуни, сплавы на основе никеля, титана и др., сварочные материалы, технологические растворы, продукты коррозии и т.д. Кроме того, на практике все больше ощущается потребность в неразрушающем оперативном контроле, проводимом непосредственно на месте проведения работ. Поэтому весьма актуальной является внедрение наиболее перспективных универсальных методов, позволяющих решать максимально широкий круг задач при минимальных затратах. С учетом вышесказанного наиболее привлекательным является использование физических методов контроля – это, прежде всего, рентгено-спектральный (РСФА) и оптический-эмиссионный (АЭСА) методы анализа. Каждый из указанных методов имеет свои достоинства и недостатки. Так АЭСА анализаторы позволяют определять углерод, однако при этом требуют специальной обдувки зоны контроля потоком аргона. Такие приборы имеют вес обычно не менее 30 кг и располагаются на специальной тележке. Рентгеновские анализаторы имеют существенно меньшие размеры (3 – 5 кг) и позволяют при этом анализировать не только сплавы, но и порошковые материалы (напр. флюсы, продукты коррозии), растворы, контролировать состав и толщины металлических покрытий и т.д., однако не позволяют анализировать “легкие” элементы ($Z < 20$). Дополнительные трудности использования переносных анализаторов связаны как с ограничениями при работе в условиях жаркого и влажного климата, так и с невозможностью проведения контроля в условиях тесного расположения исследуемых конструкций.

В данной работе предлагается новый подход к проведению РСФА, позволяющий в определенной степени снять указанные ограничения. Предлагаемый подход основан на концепции “дистанционного” РСФА, т.е. на микроотборе проб исследуемого материала и последующем анализе отобранных микропроб на стационарном РСФА анализаторе. Для отбора микропроб использовали два способа. Первый, когда поверхность исследуемой конструкции протирали специальной абразивной шкуркой, на которой оставались частички исследуемого металла. Второй, когда отбор микрочастиц исследуемого материала осуществляли с помощью шабера и далее полученные микрочастицы впрессовывали в таблетку из борной кислоты (либо специальной пластмассы). Преимуществом последнего способа отбора является то, что полученные таблетки можно дополнительно исследовать на рентгеноструктурном анализаторе с целью получения информации о структурном составе исследуемого материала. Анализ химсостава полученных излучателей осуществляли на малогабаритном рентгеновском флуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС GV», производства НПО «Спектрон».. Для возможности получения реальных количественных данных была разработана специальная математическая программа (основанная на использовании метода фундаментальных параметров), позволяющая учесть особенности анализа микроколичеств исследуемого материала. Проведенные исследования показали достаточно высокую эффективность разработанного “дистанционного” способа анализа. Метод был успешно опробован на легированных сталях, никелевых сплавах и сплавах на основе меди.

Определение редкоземельных элементов на рентгенофлуоресцентных спектрометрах серии «Спектроскан МАКС»

*Першин Н.В., Бичаев В.Б., Мосичев В.И., *Калинин Б.Д.
ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, e-mail: vvv@prometey2.spb.ru
НПО «Спектрон», Санкт-Петербург, e-mail: to@spectron.ru

В данной работе рассматривается опыт разработки методики анализа смесей окислов редкоземельных элементов и редкоземельных лигатур, используемых при выплавке спецсплавов. Учитывая, что химические методы анализа весьма трудоемки, было решено использовать для решения поставленной задачи метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Метод достаточно прост, т.к. не требует какой-либо дополнительной переработки пробы, но для его применения, как правило, необходимо использование надежно аттестованных стандартных образцов. Дополнительная сложность обусловлена тем, что редкоземельные элементы имеют богатые спектры флуоресценции, причем многие линии соседних элементов взаимно перекрываются. Поэтому определение указанных элементов возможно только на анализаторах, обладающих высоким разрешением. Разработку методики осуществляли на рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV», производства НПО «Спектрон». Для улучшения разрешения близко-лежащих спектральных линий в спектрометр был введен дополнительный кристалл-анализатор LiF[220], что позволило улучшить аналитические характеристики спектрометра в этой области длин волн (измерение La, Ce и Pr по L β -линиям, Nd-Lu по L β и L α -линиям).

Проверка эффективности и целесообразности применения этого кристалла-анализатора для измерения конкретных элементов проводилась при измерении СО магниевых сплавов, содержащих все (кроме Pm) редкоземельные элементы. Учитывая дефицит надежно аттестованных стандартных образцов для смесей окислов редкоземельных элементов и редкоземельных лигатур, нами была разработана специальная методика аттестации смесей редкоземельных элементов на основе использования эшелле-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой PS1000 фирмы Leeman Labs (США). Методика основывалась на переведении исследуемых проб в раствор, и на дальнейшем определении редкоземельных элементов опираясь на калибровочные графики, построенные с использованием растворов чистых окислов указанных элементов. Были разработаны методики химического определения таких элементов как Ce, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy и др.

Рентгенофлуоресцентное определение содержаний редкоземельных элементов проводили способом фундаментальных параметров; соответствующая программа включена в пакет матобеспечения спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV». Градуировка спектрометра для этого способа анализа с использованием чистых металлов и химических реактивов проводится на предприятии-изготовителе. В результате такой градуировки спектрометр позволяет определять содержания любых элементов в аналитическом диапазоне (от натрия до урана) без учета особенностей анализируемого материала. Аналитику предоставлена возможность проводить корректировку результатов с использованием эталонного образца. В качестве таких эталонов использовали образцы, аттестованные с помощью эшелле-спектрометра с ИСП. Такой подход позволил внести необходимые поправки в методику, опирающуюся на способ фундаментальных параметров, и получить хорошую сходимость с результатами химико-спектрального метода.

Опыт применения рентгеновских сканирующих спектрометров для контроля состава конструкционных материалов

*Першин Н.В., Мосичев В.И., *Калинин Б.Д.*

ЦНИИ КМ «Прометей»», Санкт-Петербург, e-mail: vvv@prometey2.spb.ru

**НПО «Спектрон», Санкт-Петербург, e-mail: to@spectron.ru*

Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» является многопрофильным межотраслевым государственным научным материаловедческим центром, разработки которого находят широкое применение во многих отраслях промышленности – в судостроении, атомной энергетике, в нефтедобывающей и химической промышленности, в стройиндустрии и др. Характерной особенностью аналитической лаборатории ЦНИИ КМ «Прометей» является чрезвычайно широкий круг исследуемых материалов - это различные стали, бронзы, латуни, сплавы на основе никеля, титана, цинка, алюминия и др., сварочные материалы, ферросплавы, пластмассы, покрытия, и т.д. В общем случае контроль указанных материалов представляет весьма сложную задачу и требует привлечения различных физических и физико-химических методов. Поэтому весьма актуальной является поиск наиболее перспективных универсальных методов контроля, позволяющих решать максимально широкий круг задач при минимальных затратах. Одним из таких перспективных методов является метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА).

Необходимо отметить, что в ЦНИИ КМ «Прометей» накоплен большой опыт использования рентгеновских анализаторов для контроля состава сплавов. В институте уже более 30 лет используется рентгеновский импортный спектрометр Филипс PW1220С. Долгое время эксплуатируется также рентгеновский спектрометр VRA-20. За это время разработано большое число методик количественного анализа для самых разнообразных сплавов. Создана уникальная коллекция стандартных образцов, включающая более 3000 СО. Разработан оригинальный способ учета межэлементных влияний, основанный на использовании фундаментальной физической модели метода.

К сожалению, до недавнего времени рентгеновские анализаторы были недоступны большинству рядовых предприятий вследствие их дороговизны, громоздкости и необходимости размещения в специально оборудованных помещениях, что затрудняло внедрение вышеуказанных методических разработок. В настоящее время, благодаря развитию техники появились безопасные малогабаритные настольные анализаторы практически не уступающие по возможностям громоздким традиционным анализаторам. Такие приборы выпускает, в частности НПО «Спектрон». Разработанные этим объединением рентгеновские спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» в настоящее время широко используются для решения самых разнообразных задач при экологических и медицинских исследованиях, в металлургии, в добывающей промышленности, в машиностроении, в научных исследованиях и других отраслях.

В данной работе нами была исследована возможность применения вакуумного рентгеновского спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» для определения элементного состава сталей, бронз и сплавов на основе никеля, алюминия и титана. Проведенные исследования показали, что данный спектрометр позволяет достаточно надежно определять содержания элементов, входящих в указанные сплавы и может быть рекомендован для использования на предприятиях, имеющих дело с анализом разнообразных металлических материалов.

Применение рентгенофлуоресцентного анализа для контроля процессов обезвреживания и утилизации техногенных образований машиностроительных предприятий

Петров В.Г., Трубачев А.В., Чечина А.А.

Институт прикладной механики УрО РАН, 426067, г. Ижевск, ул.Т.Барамзиной, д.34

Промышленные предприятия машиностроительной отрасли образуют большое количество отходов с высоким содержанием тяжелых металлов (ТМ) (Cu, Cr, Cd, Ni, Mn, Zn и др). К таким отходам могут быть отнесены различные пастообразные осадки, образующиеся при обезвреживании отработанных концентрированных растворов (гальваношламы), осадки сточных вод очистных сооружений промышленных предприятий. Из-за низкой эффективности очистных сооружений предприятий осадки муниципальных очистных сооружений также зачастую загрязнены этими металлами.

Нами в настоящее время разрабатываются технологии обезвреживания и утилизации таких отходов с получением различных концентратов металлов для промышленного использования, а также с получением из органической части осадка органоминерального удобрения повышенного качества, при условии того, что остаточное содержание ТМ после их выделения будет соответствовать нормативу. При высоком содержании ТМ в осадках сточных вод биологической очистки применялись кислотные методы выделения металлов. При относительно низком содержании ТМ использовались методы компостирования с разбавлением осадков, например торфом. В качестве норматива на остаточное содержание ТМ были приняты ТУ-9849-018-00483470-93 [1].

Для контроля содержания ТМ на различных стадиях процессов обезвреживания и утилизации таких отходов применялся РФА твердых материалов. Анализ проводили на рентгеновском бездифракционном анализаторе «КРАБ-ЗУМ». Были разработаны методики анализа, позволяющие проводить анализ материалов в течении 15-20 мин, включая пробоотбор и пробоподготовку. Применение РФА для процессов обезвреживания и утилизации данного вида отходов показало существенные преимущества по сравнению с другими методами анализа ТМ, такими как спектрофотометрическими и полярографическими методами. Прежде всего, это связано с тем, что РФА является экспресс-методом и позволяет проводить одновременное измерение содержания элементов в многокомпонентной системе. Относительно высокая погрешность анализа не умаляет этих существенных преимуществ. Поскольку содержание ТМ в отдельных видах отходов может значительно изменяться, то необходимо осуществлять контроль в режиме близком к реальному времени, что РФА позволяет сделать. Полученные данные позволяют корректировать количество реагентов при утилизации с использованием кислот, а также количество разбавителя при получении компостов.

Применение РФА при работе с техногенными образованиями промышленных предприятий машиностроительной отрасли, показало, что метод является перспективным для контроля загрязнителей при разработке систем управления промышленными отходами таких индустриальных центров.

1. *В.Г.Петров, В.П.Семакин, А.В.Трубачев.* Использование кислотных реагентов при утилизации осадков сточных вод.- Ижевск: Изд.ИПМ УрО РАН, 2005.- 186 с.

Измерение элементного состава магнитных пленок методами рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) и протонно-индуцированного излучения (PIXE)

Петухов В.П., Хоменко Е.В., Чеченин Н.Г., Чуманов В.Я.

*Научно исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, МГУ,
г. Москва, e-mail: petukhov@anna19.sinp.msu.ru*

Элементный состав магнитных пленок существенным образом влияет на их магнитные характеристики. Для изучения корреляции магнитных характеристик пленок и их химического состава мы использовали ядерно-физические методы для измерения концентрации элементов в пленках на основе сплава Fe-Co-Ni.

Элементный анализ состава магнитных пленок методом PIXE проводился на ускорителе протонов в НИИЯФ МГУ. Энергия протонов варьировалась от 150 кэВ до 500 кэВ. Спектр рентгеновского излучения измерялся pin- детектором XCR-100 фирмы АМРТЕК. Метод PIXE обладает высокой чувствительностью и удобен при исследовании тонких пленок. Изменяя энергию протонного пучка можно менять длину пробега протона в образце, что позволяет определять изменение концентрации элементов по глубине. Концентрация элементов в тех же образцах измерялась также на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе (РФА) и с помощью приставок энергодисперсионного анализа ХРИ, генерируемого пучком электронов в сканирующем электронном микроскопе (ЭМ).

Для РФА использован изготовленный в НИИЯФ МГУ анализатор. Основными элементами РФА являются: генератор рентгеновского излучения с рентгеновской трубкой мощностью 4Вт (анод трубки молибден) с монокапилляром на выходе; детектор рентгеновских квантов с блоком питания и усилителем; многоканальный анализатор импульсов; программное обеспечение. Рентгеновское излучение регистрируется Si –PIN диодом фирмы АМРТЕК с разрешением 180 эВ на энергии 5,9 кэВ. Измерения выполнены на трех образцах магнитных пленок при напряжении на трубке 20кВ и токе 100 мкА. Для определения процентного содержания элементов спектры обрабатывались по методу фундаментальных параметров.

Толщина пленок определялась методом резерфордовского обратного рассеяния протонов и методом PIXE из результатов измерений поглощения излучения K_{α} линии Cu, возбуждаемого протонами с энергией 250 кэВ в медной подложке. Эти данные использовались в процессе определения концентраций элементов в образцах методом РФА. Из результатов измерения спектров видно, что в обоих образцах кроме основных элементов – железо, кобальт и никель, присутствуют небольшие количества калия, кальция и меди. Сравнение результатов, полученных использованными методами, показывает, что они дают разброс значений концентраций на уровне 15%. Обсуждаются возможные причины расхождений, среди которых наибольший вклад дает неадекватный учет глубинной зависимости выхода ХРИ при возбуждении различными видами излучений.

Вариация химического состава в пленках анализировалась в терминах изменения электронной плотности сплава и рассматривалась как один из основных факторов, определяющих такие важные характеристики как намагниченность насыщения и коэрцитивность пленок.

Возможность дифференциальной диагностики количества выстрелов из ПМ методом рентенофлуоресцентной спектроскопии по наличию сурьмы на кисти стрелявшего

Подгорная Е.Б., Толмачев И.А.

Военно-Медицинская Академия, Санкт-Петербург, e-mail: t05@yandex.ru

В настоящее время все большее применение в области экспертной практики получают спектральные методы исследования. В ряде судебных дел, связанных с применением огнестрельного оружия, предметом исследования часто являются смывы с рук подозреваемого в производстве выстрела. Задача, стоящая перед экспертом, заключается в обнаружении элементов сгорания капсюльного состава, идентифицирующим компонентом которого является сурьма. Нами проведено экспериментальное исследование принципиальной возможности определения следов выстрела в смывах с рук стрелявшего методом рентенофлуоресцентной спектроскопии (РФС). Исследование проводилось на кристаллдифракционном спектрометре «СПЕКТРОСКАН-V» производства НПО «СПЕКТРОН» (Санкт-Петербург).

Были изучены различные по химической природе растворители и материалы подложки для производства смывов. Лучшие физико-химические характеристики показали водно-спиртовая смесь в соотношении 1:1 и марлевые тампоны.

Предварительно было проведено исследование чувствительности метода на сурьму. В качестве количественной характеристики выбиралась интенсивность аналитического сигнала $L_{\beta 1}$ линии спектра сурьмы. В результате была получена калибровочная прямая зависимости интенсивности аналитического сигнала линии от концентрации элемента, коэффициент корреляции составил 0,9942, предел обнаружения 0,5 ppm. Съемка спектров проводилась на кристалле LiF200 при рабочем токе 4 А, анодном напряжении 40 кВ, экспозиции 10 с, шаг сканирования 2 мÅ на интервале длин волн 3200-3250 мÅ.

Для получения смывов были произведены три серии выстрелов из 9-мм пистолета ПМ (I, II и III), каждая из которых состояла из одиночного, двух, трех, четырех и пяти последовательных выстрелов. Смывы брались марлевым тампоном смоченным в водно-спиртовой смеси. Результаты РФС показали отсутствие сигнала сурьмы в нативных смывах с руки стрелявшего при одиночном и двух последовательных выстрелах. Далее нами было предпринято концентрирование пробы методом сухого озоления при 400°C в течение часа, скорость нагрева муфельной печи 5°C/мин. Зольные остатки перетирались в агатовой ступке и спектрометрировались во фторопластовых кюветах с дополнительным покрытием пробы полиэтилентерефталатной пленкой.

Анализ проведенных исследований позволяет сделать вывод, что в случае предварительного сухого озоления тампонов, наличие сурьмы на смывах с рук стрелявшего возможно установить даже при производстве одиночного выстрела, в то время как содержание сурьмы в нативной пробе находится на уровне контрольного смыва. Увеличение же числа произведенных выстрелов повышает количество сурьмы как в нативной, так и в озоленной пробе. Количественная оценка привнесения сурьмы, которая рассчитывалась как разница аналитических сигналов контроля и объекта со смывом, позволяет скоррелировать концентрацию сурьмы в озоленных смывах с числом произведенных выстрелов ($r = 0,973$ при $P = 95\%$).

Таким образом, нами установлена возможность дифференциальной диагностики одиночного и множественных выстрелов из ПМ по наличию и количеству сурьмы на кисти стрелявшего, выявляемых методом рентенофлуоресцентной спектрометрии.

Анализ биологических объектов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным отражением

Полякова Н.В.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: polyakova@ich.dvo.ru

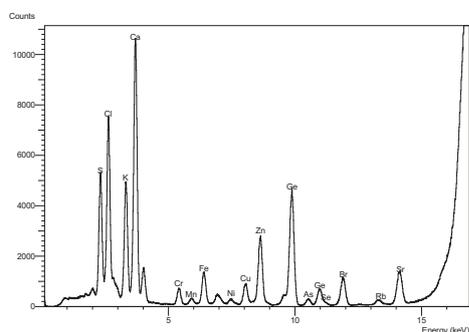
В настоящее время большой интерес вызывают исследования микроэлементного состава объектов биологического происхождения. Это растительные экстракты, вещества, выделенные из морских организмов, а также биологические жидкости (сыворотка и плазма крови, цельная кровь, моча и др.).

В институтах Дальневосточного отделения РАН проводятся работы по выделению биологически активных веществ из океанического сырья, а также уникальных дальневосточных растений для создания новых лекарственных препаратов и биологически-активных добавок. Микроэлементный состав этих соединений играет важную роль в биологическом действии на организм человека. Методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным отражением на установке TXRF8030C (FEI Company, Germany) были определены:

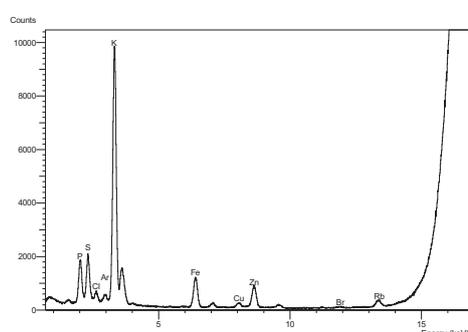
-микроэлементные составы препаратов и промежуточных продуктов, получающихся на стадиях технологического процесса из океанического сырья и лекарственных растений;

-исследовано изменение концентрации микроэлементов (Se, Cu, Mn, Zn, Fe, Cr, S, Br) в плазме крови при введении в организм человека препарата «Гистохром», применяемого для больных с заболеваниями сердца ;

-микроэлементный состав здоровых и пораженных инсультом участков мозга крыс непосредственно в тонких срезах.



TXRF спектр экстракта трепанга, (10 мкм), Mo K α , 500с (Ge_{ref}) Mo K α , 500с



TXRF спектр среза ткани мозга крысы

Наши исследования позволяют определять элементный состав биологических объектов и изучать их влияние на жизнедеятельность. Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным отражением зарекомендовал себя именно в этой области. Преимуществами его являются небольшой объем пробы, короткое время измерения и возможность одновременного определения большого количества элементов.

Об оптимизации соотношения сигнал/фон в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе

Портной А.Ю. *, Павлинский Г.В. **, Горбунов М.С. **, Баранов Е.О. **.

* Иркутский государственный университет путей сообщений, portnoyalex@yandex.ru

** Институт прикладной физики при Иркутском государственном университете,
e-mail: pavlinsky@chem.isu.ru

Ранее была показана [1] возможность расчета сигнала и фона в EDXRF на основе анализа процессов радиационного переноса в веществе образца и веществе детектора. Было получено удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных. Целью данной работы является распространение результатов на измерения, проводимые как с помощью Si(Li), так и Ge детектора.

Рассматривались следующие вероятности регистрации фотона: $p_{эфф}$ - в пике полного поглощения; p_{fn} - в «пиках потерь» К серий для Si и Ge детекторов и L серии для Ge детектора (потери энергии детектора при выходе флуоресцентных фотонов); p_{zn} - в «горбе потерь» (потери при выходе комптоновски рассеянного фотона); в «хвосте потерь» (при выходе из детектора электронов высокой энергии). Параметры рассчитывались для Si(Li) и Ge детекторов с толщинами $h = 6; 2,5; 1,2; 0,6$ мм.

Показано, что при изменении толщины детектора в основном изменяется эффективность $p_{эфф}$ детектора (падает при уменьшении толщины детектора) и вероятность регистрации в «горбе потерь» p_{zn} , обусловленном регистрацией электрона отдачи после выхода из детектора комптоновски рассеянного фотона (также падает при уменьшении толщины детектора). Из-за большего значения коэффициента фотопоглощения вероятность регистрации фотона в «горбе потерь» для Ge детектора примерно на порядок меньше, чем для Si детектора. Однако для Ge детектора в области энергий 11-40 кэВ существенной является вероятность регистрации фотона в пике К фотопотерь. Вероятность регистрации фотона в «хвосте потерь» p_{xn} , обусловленном выходом электрона из детектора и вероятностью регистрации в пике фотопотерь p_{fn} остаются практически постоянными для различных толщин детекторов.

Оценено предельное отношение аналитический сигнал/аналитический фон для Si(Li) и Ge детекторов разной толщины при использовании для возбуждения флуоресценции источников ^{241}Am , ^{109}Cd , а также рентгеновской трубки с Rh анодом.

Показано, что для Si(Li) и Ge детекторов вклады различных процессов формирования фона существенно отличаются. Для оценки контрастности использовалось отношение $N_{анал}/p_{эфф}$.

Ge - детектор, как правило, показывает лучшую контрастность по сравнению с Si детектором в области энергий до 10 кэВ при использовании радиоактивных источников ^{241}Am , ^{109}Cd и достаточно легких матрицах образца (Ti, Cu), поскольку для Si детектора фон в этой области в значительной мере обусловлен регистрацией высокоэнергетических фотонов в «горбе потерь». Однако существенным недостатком Ge детектора в низкоэнергетической области является большая вероятность регистрации линий в пиках фотопотерь. Последний процесс при наличии линий элементов с энергией фотонов 11-40 кэВ приводит к регистрации дополнительных фоновых пиков в области 1-30 кэВ.

1. А.Ю. Портной, Г.В. Павлинский, А.Ю. Духанин, П. Зузаан, Б.Эрдэмчимег. Формирование аналитического сигнала и фона в флуоресцентном рентгенорадиометрическом анализе. // ЖАХ. – 2004. – № 11. – С. 1171-1180.

Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения примесей в анодной массе

Потапова Л. А. **, Репникова Ю. Н. *, Паньков С. Д. **

*-Иркутский Государственный Университет, г. Иркутск, e-mail: rfa@chem.isu.ru

** -ООО “Рус-Инжиниринг” ОП в г. Иркутск

Аноды алюминиевых электролизёров играют важнейшую роль в технологии электролитического производства алюминия. Качество анодов зависит от целого ряда факторов, начиная от свойств исходного электродного сырья, условий производства анодной массы и самих анодов и кончая состоянием технологии на самих электролизёрах. Контролируемыми компонентами анодной массы являются S, Si, Fe, V, содержание которых в пробах изменяется в пределах (%) $0,01 \div 5$, $0,03 \div 0,10$, $0,03 \div 0,10$, $0,001 \div 0,053$, соответственно. Предъявляемые требования к точности определения характеризуются погрешностью $\Delta(\%)$ 0,07, 0,011, 0,010, 0,001 соответственно. Несмотря на широкое использование рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) в алюминиевой промышленности, этот метод не применяется для анализа анодной массы. Исследования проводились на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, AXS) последовательного действия.

Оценили влияния крупности частиц излучателя на интенсивность флуоресценции. При сухом доизмельчении материала анодной массы, содержащего 6% частиц с размером $D > 0,1$ мм, в механическом истирателе Фрич Пульверизетт-2 различное время (τ) (от 1 до 20 мин) не получили положительных результатов, поэтому приняли решение измельчать его в агатовой ступке со спиртом вручную. При выборе времени доизмельчения установили, что интенсивность $K\alpha$ - линий Fe, V и Si не изменяется, а интенсивность $SK\alpha$ - линии немного возрастает. Оптимальное время доизмельчения 3 мин. Материал анодной массы плохо прессуется, поэтому для повышения прочности таблеток испытывали несколько связующих веществ: спирт, спиртовой раствор клея БФ, 5-% раствор желатина. Наиболее прочные излучатели получили при использовании раствора желатина, 3 капли которого добавляли к измельчённому материалу массой 1 г. Для количественной оценки качества пробоподготовки провели эксперимент по схеме дисперсионного анализа, с целью выявления погрешностей, связанных с нестабильностью доизмельчения и прессования излучателей.

При выборе способа анализа испытывали способы прямого внешнего стандарта (СПВС) и стандарта-фона. Лучшие результаты получили при использовании СПВС. Градуировочными образцами служили пробы анодной массы, проанализированные химическим методом.

Проведены метрологические исследования разработанной методики: повторяемость характеризуется коэффициентами вариации для S, Si, Fe, V соответственно (%) 5,2, 6,7, 4,6, 4,5; внутрилабораторная прецизионность – соответственно (%) 2,7, 5,0, 3,3 и 3,0. правильность методики контролировали сопоставлением результатов РФА с данными химического анализа, выполненного с помощью стандартизированных методик. Значимые систематические расхождения отсутствуют. При определении $C_{0,997}$ интенсивность фона измеряли рядом с аналитическими линиями определяемых компонентов. Предел обнаружения $C_{0,997}$ S, Si, Fe, V в пробах анодной массы равен соответственно (%) – 0,006, 0,007, 0,005, 0,001.

К теоретическому учету межэлементных влияний при рентгенофлуоресцентном анализе гетерогенных сред

Прекина И.М, Дуймакаев Ш.И., Игнатова Ю.А., Сорочинская М.А., Цветянский А.Л.
ОАО «ЧМК», Центральная аналитическая лаборатория, Челябинск
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: ahcik@mail.ru

Применительно к РСФА гетерогенных образцов обоснована целесообразность построения уравнений связи следующим образом:

1. Строят феноменологические уравнения [1] для интенсивности флуоресценции элемента А в гетерогенном образце (1):

$$I_A = I_A^0 \gamma_A = I_A^0 (1 + aX_A), \quad (1)$$

где I_A^0 - интенсивность элемента (компонента) А(α), рассчитанная в предположении гомогенности образца, $X_A = \frac{\rho_\alpha}{I_A^\alpha} - \frac{c_\alpha \rho}{I_A}$, $\alpha = -k \frac{D}{2}$, ρ_α - плотность частицы (зерна) компонента α , ρ - плотность гетерогенного образца, C_α - содержание компонента α в образце, I_A^α - интенсивность элемента А в образце, состоящем из гомогенного компонента α , I_A - интенсивность элемента А образца (в предположении его гомогенности), D - размер частиц в условиях стабилизации пробоподготовки, k - постоянный коэффициент.

2. По построенным моделям для соответствующих составов рассчитывают интенсивности флуоресценции элементов, которые используют далее для построения уравнений способа теоретических поправок (ТП) и которые можно представить в общем виде (2):

$$C_A = \varphi(I_A, I_B, \dots). \quad (2)$$

Т.е. в рамках способа ТП используют не теоретические зависимости интенсивности элемента А от состава, а феноменологические зависимости, полученные на основе реального градуировочного эксперимента.

Данный подход применен для анализа проб доменного шлака ОАО «МЕЧЕЛ». Химический состав проб - SiO₂ (36-45%), CaO (27-42%), MnO (0,7-3%), FeO (0,1-0,8%), S (0,5-0,9%), MgO (7-23%), Al₂O₃ (9-15%), TiO₂ (0,4-4%).

Интенсивности флуоресценции, рассчитанные по формулам вида (1), использовались далее для построения уравнений способа ТП в модели «сжимаемого образца».

Исправление измеренной интенсивности на межэлементные влияния по формуле (3)

$$I_i^{испр} = I_i^{изм} \cdot \left(1 - \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \Delta C_j \right) \quad (3)$$

позволило найти содержание определяемого элемента (компонента).

По данным 35 определений для каждого элемента среднее абсолютное отклонение от результатов химического анализа составило для Al - 0,38%, Ti - 0,11%, Si - 0,49%, S - 0,02%, Mg - 0,40%, Ca - 0,66%, Mn - 0,06%, Fe - 0,09%, что согласуется с нормами допустимых расхождений между результатами анализа продуктов металлургической промышленности на содержание основных компонентов.

1. Блохин М.А., Белов В.Т., Дуймакаев Ш.И., Цопова-Гречишина Л.Н. // Заводская лаборатория // 1973. №9. С. 1081-1085.

Творческий путь В.П. Афонина – к 70-летию со дня рождения

А.Г. Ревенко

*Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128
e-mail: xray@crust.irk.ru*



Профессор, доктор химических наук Валерий Петрович Афонин (1938-1995) внёс существенный вклад в развитие как рентгенофлуоресцентного метода анализа, так и электронно-зондового микроанализа. Выпускник Иркутского госуниверситета, ученик Н.Ф. Лосева, более 30 лет работал в институте геохимии СО РАН, г. Иркутск. В 1968 г. он защитил кандидатскую диссертацию “Исследование влияния спектрального состава первичного излучения на интенсивность длинноволновой рентгеновской флуоресценции”. С 1972 г. В.П. Афонин возглавил лабораторию рентгеновских методов анализа института геохимии. Несколько поколений рентгеновских спектрометров сменилось за эти годы: от ДРСа, КРУСа, ДРУСа к КРФ-11, КРФ-18 и СРМ-25; от VRA-2 к VRA-20 и VRA-30. Под его руководством были разработаны эффективные методики определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe в горных породах разнообразного состава. Методики вместе с программным обеспечением были внедрены в десятках аналитических лабораторий нашей страны. В 1978 г. В.П. Афонин защитил докторскую диссертацию на тему “Теория количественного анализа по длинноволновым спектрам рентгеновской флуоресценции”. Им разработана теория возбуждения рентгеновской флуоресценции в длинноволновой области спектра и теоретические основы РФА элементов с малыми атомными номерами, что обеспечило успешное применение метода для целей силикатного анализа. В процессе разработки теории возбуждения флуоресценции в длинноволновой области рентгеновского спектра им выполнен комплекс исследований тормозного и характеристического компонентов излучения рентгеновских трубок. Развита им теория возбуждения тормозного спектра в длинноволновой области учитывает рассеяние электронов и поглощение фотонов рентгеновского излучения на пути выхода из анода рентгеновской трубки. Одним из первых он применил математическое моделирование процесса возбуждения рентгеновского излучения на ЭВМ, основанное на использовании метода Монте-Карло. Главное достоинство такого подхода – это многообразие информации, получаемой за один цикл расчёта. Указанные исследования положили начало широкому использованию метода Монте-Карло при изучении других эффектов РСА, в частности влияния крупности зёрен.

Проф. В.П. Афонин - автор 4-х монографий [1-4] по указанной проблематике. Его вклад в развитие РСА частично отражён в обзорах [5, 6]. В первой половине 70-х гг. прошлого века он читал курсы лекций по физике рентгеновского излучения и основам рентгеноспектрального анализа студентам физфака ИГУ. Его ученики работают в настоящее время в лабораториях РСА от Москвы до Владивостока.

1. *Афонин В.П., Гуничева Т.Н.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
2. *Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф.* Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1984. 227 с.
3. *Афонин В.П., Лебедь В.И.* Метод Монте-Карло в рентгеноспектральном анализе. Новосибирск: Наука, Сиб. отд. 1989. 110 с.
4. *Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И.* Рентгенофлуоресцентный анализ. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. 173 с.
5. *Петров Л.Л., Васильева И.Е., Гуничева Т.Н. и др.* Аналитический отдел Института геохимии им. А.П. Виноградова // ЖАХ. 2003. Т. 58, № 12. С. 1300-1308.
6. *Смагунова А.Н., Павлинский Г.В.* Иркутская школа рентгеноспектрального анализа (РСА) // ЖАХ. 2005. Т. 60, № 2. С. 205-210.

Построение количественной модели формирования флуоресцентного сигнала для разработки лабораторной информационной системы в количественном рентгенофлуоресцентном анализе

Романов А. В.¹⁾, Степович М. А.¹⁾, Филиппов М. Н.²⁾

*¹⁾ Калужский государственный педагогический университет им. К.Э. Циолковского, Калуга,
e-mail: Lexus_sad@mail.ru*

²⁾ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Сокращение времени, затрачиваемого на разработку методики количественного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) вещества произвольного состава, может быть достигнуто за счет использования на этапе разработки методики анализа лабораторных информационных систем (ЛИС). Использование такой системы позволит провести комплексный учёт априорной информации о физических и химических характеристиках объекта анализа, особенностях взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, учесть влияние измерительной аппаратуры на измеряемый рентгеновский спектр. Это может существенно упростить решение задачи выбора областей спектра для проведения измерений, сократить время проведения эксперимента и увеличить объем получаемой полезной информации.

В основе разрабатываемой ЛИС для количественного РФА лежит модель генерации рентгеновской флуоресценции в веществе смешанным полихроматическим излучением. При построении модели рентгеновской флуоресценции был произведен комплексный учет процессов, участвующих в процессе его формирования. Процесс построения количественной модели разделен на следующие этапы: а) расчет спектрального распределения первичного излучения рентгеновской трубки; б) построение модели флуоресцентного и фонового излучения; в) расчет распределения регистрируемого рентгеновского излучения с учетом аппаратной функции и особенностей взаимодействия излучения с деталями спектрометра.

Для учета особенностей взаимодействия первичного и вторичного излучения с деталями измерительной аппаратуры и особенностей регистрации вторичных спектров предложен подход, основанный на подборе аппаратной функции, наиболее точно описывающей профили регистрируемых линий, а также добавлении в модель "виртуальных" проб из элементов, присутствующих в деталях прибора.

В разработанной модели учтены следующие факторы: а) специфика формирования и спектральное распределение первичного излучения; б) эффекты рассеяния и поглощения первичного и флуоресцентного излучения в веществе и элементах измерительной установки; в) эффекты вторичной флуоресценции; г) условия проведения измерений и влияние измерительного оборудования на регистрируемый сигнал.

1. Павлинский Г. В. Основы физики рентгеновского излучения. — М: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 240 с.

2. Романов А. В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции в конденсированных средах полихроматическим рентгеновским излучением: Дис. канд. физ.-мат. наук. — М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. — 125 с.

К возможности использования “квазивнутреннего” стандарта в рентгенофлуоресцентном элементном анализе пленочных образцов

*Сарычев Д.А., Ковтун А.П., Краснолуцкий В. П., Разномазов В.М., Блажевич А.В.,
Новиковский Н.М., Пономаренко В.О., Дуймакаев Ш.И.
НИИФ ЮФУ, ЮНЦ РАН, г. Ростов – на Дону*

Основной проблемой при напылении тонких плёнок электрически и магнитно-активных материалов в высокочастотном разряде газовой плазмы [1] является осуществление механизма контроля стехиометрического состава напыляемой плёнки. В НИИ физики ЮФУ разработан и изготовлен рентгенофлуоресцентный спектрометр (РФС – 001) на основе полного внешнего отражения рентгеновского излучения. Первичное излучение при условии полного внешнего отражения падает на поверхность исследуемой плёнки под скользящими углами, что обеспечивает взаимодействие падающего излучения только с материалом плёнки. Благодаря этому отношение уровня полезного сигнала к уровню фона становится настолько высоким, что появляется возможность анализировать состав плёнок, полученных прерыванием напыления на 15 секунде. Однако до сих пор остаётся неразрешимым вопрос, о количественном анализе плёнок. В работе предлагается использовать метод “квазивнутреннего” стандарта для осуществления количественного анализа тонких и сверхтонких плёнок.

Для того, чтобы ориентировать пленку в камере облучения, изготовлен специальный столик. Проведена серия экспериментов с пленками, которые отличаются друг от друга временем напыления. Для проведения количественного анализа элементного состава этих пленок предложена модель “квазивнутреннего” стандарта. В работе представлены результаты измерения серии пленок, принципиальная схема спектрометра РФА ПВО тонких плёнок, приведены его аналитические и технические характеристики. Обсуждается адекватность применения модели “квазивнутреннего” стандарта для проведения количественного анализа гетероэпитаксиальных пленок.

1. *В.М. Мухортов, Г.Н. Толмачев, Ю.И. Головкин, А.И. Мащенко, ЖТФ, 1998, т. 68, №9, с. 99 – 103*

Использование рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного методов при определении компонентного состава промышленных отходов

*Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Низамутдинова Н.Р., Михеева Т.Н, Хакимова Г.Р.
ГУ Управление государственного аналитического контроля МПР РБ
450104 г. Уфа, ул. Российская, 21. E-mail: ugak@bashnet.ru*

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач экоаналитического контроля в Республике Башкортостан является вопрос оценки класса опасности разнообразных видов отходов, а также определения уровня их воздействия на окружающую среду. Отходы стали серьезной экологической проблемой, поскольку темпы их образования и накопления очень велики. В России к настоящему времени накопилось 44 млрд. т отходов [1], почти половина которых токсична для человека и окружающей природной среды.

При определении класса опасности отходов различных производств существует необходимость установления их полного компонентного и химического состава. Для этого используются различные физико-химические методы анализа. В данной работе для определения элементного состава отходов применялись рентгенофлуоресцентный и атомно-абсорбционный методы.

Рентгенофлуоресцентное исследование твердых отходов различного происхождения (лом черных и цветных металлов, отходы переработки полиметаллических руд, и т.п.) проводилось с помощью энергодисперсионного спектрофотометра фирмы «Shimadzu» EDX-800HS, позволяющего определять химические элементы от С до U.

Атомно-абсорбционное определение элементного состава отходов проводили на спектрофотометре фирмы «Shimadzu», модель AA-6800. Подготовка проб осуществлялась в микроволновой системе «MARS-5» фирмы СЕМ (США), что обеспечило высокую эффективность извлечения элементов и хорошую воспроизводимость результатов.

Комплексное использование двух современных высокоинформативных методов для исследования состава отходов обеспечило возможность получения информации о содержании 85 химических элементов и позволило существенно сократить продолжительность анализа.

1. Ю.С. Другов, А.А. Родин. Анализ загрязненной почв и опасных отходов.: Москва БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.

Исследование микрочастиц в судебной экспертизе: преимущества микрорентгеноспектрального флуоресцентного анализа и рентгенофазового анализа на синхротронном излучении

Сиротинкин В.П., Лобанов Н.Н.*, Сульянов С.Н.**, Дороватовский П.В.****

**Российский федеральный центр судебной экспертизы, Москва,
E-mail: ecolog@sudexpert.ru*

***Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва*

**** Центр СИ и НТ РНЦ «Курчатовский институт», Москва*

В судебной экспертизе исследование микрочастиц проводится главным образом либо с целью определения вещества или смеси веществ, из которых они образованы, либо с целью установления их общего или различного источника происхождения. Предпочтительно используются неразрушающие методы исследований. К таковым относятся и метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, и метод рентгенофазового анализа. Использование поликапиллярной фокусирующей рентгеновской оптики в рентгенофлуоресцентных спектрометрах обеспечивает высокую удельную мощность излучения и делает эти приборы более удобными для работы с микрочастицами по сравнению с традиционно используемыми сканирующими электронными микроскопами с энергодисперсионными анализаторами. Использование синхротронного излучения по сравнению с используемыми в лабораторной практике приборами с обычными рентгеновскими трубками обеспечивает гораздо более высокую мощность излучения и высокую степень монохроматизации. Эти особенности синхротронного излучения позволяют проводить рентгенофазовый анализ частиц очень малых размеров, сложных смесей, а также крупнозернистых объектов и отдельных монокристаллов. В данной работе на примере четырех объектов различной природы (частицы краски, куса бумаги, кристалла флюорита и медной проволоки) показаны возможности, которые представляются при экспертном исследовании микрочастиц с помощью микрорентгенофлуоресцентного спектрометра с фокусирующей поликапиллярной оптикой (“Eagle III” фирмы EDAX) и порошкового дифрактометра с двумерным детектором, установленного на источнике синхротронного излучения (станция “Белок” Курчатовский центр СИ и НТ).

Изменение смыслового содержания терминов метрологических характеристик методик выполнения измерений (МВИ) в количественном химическом анализе (КХА)

Смагунова А.Н., Козлов В.А.

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: smag@chem.isu.ru

Для объективного выбора оптимальной МВИ КХА необходимо знать её оценки случайной и систематической составляющих погрешности и возможности определять малые содержания компонентов. Такую информацию несут метрологические характеристики (МХ) МВИ: воспроизводимость, внутрилабораторная прецизионность, повторяемость, погрешность, неопределённость, предел обнаружения, предел определения, чувствительность. Если поднять публикации, посвящённые анализу вещества, за последние 50 – 60 лет, то содержание перечисленных терминов существенно изменилось и продолжает трансформироваться.

В 60-х годах считалось, что «точность анализа характеризуется отклонением результатов анализа относительно их среднего значения» [1], т.е. определяется оценкой случайной составляющей погрешности. В настоящее время «точность – степень близости результата анализа к истинному (или опорному) значению» [2], т.е. её оценка зависит от случайной и систематической составляющих погрешности. В наши дни «точность» и «правильность» являются качественными понятиями. Их количественными показателями являются соответственно погрешность и её систематическая составляющая. Рассмотрены изменения содержания и других метрологических терминов.

Сопоставлены два принципа классификации систематических погрешностей. Одна из них дана в нормативном документе [2] и удобна при изложении результатов межлабораторного независимого эксперимента. Вторая – предложена в монографии [1] и получила дальнейшее развитие в монографии [3], а в работе [4] даны приёмы статистической обработки результатов анализа с целью определения оценок отдельных составляющих этой классификации. Такое раздельное оценивание составляющих позволяет получить предварительную информацию для выявления источника систематической погрешности.

Критически рассмотрены методы определения характеристик погрешности Δ_n и неопределённости Δ_{Σ}^{no} , и на примерах конкретных МВИ сопоставлены их оценки. В частности, для методики (прямой внешний стандарт) рентгенофлуоресцентного определения Fe ($C_{Fe} = 0.032\%$) в пробе анодной массы получили практически одинаковые оценки $\Delta_n = \pm 0.003\%$ и $\Delta_{\Sigma}^{no} = \pm 0.004\%$; для результата определения Ag в руде ($C_{Ag} = 5.9 \text{ г/т}$) с помощью сорбционно-атомно-абсорбционного анализа (многофакторная методика) получили $\Delta_n = \pm 0.7 \text{ г/т}$ и $\Delta_{\Sigma}^{no} = \pm 1.5 \text{ г/т}$.

1. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества / М: Физматиздат, 1960. – 430 с.
2. ГОСТ Р ИСО 5725 – 1,4 – 2002. ГСИ Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. – М: Госстандарт России, 2002.
3. *Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А.* Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. – М: Металлургия, 1989. - 200 с.
4. *Смагунова А.Н.* Ж. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 10. - С. 1022 – 1029.

Выбор оптимальных условий экспрессного рентгеноспектрального анализа металлических образцов произвольной формы

*Смагунова А.Н., Сапунов Р. В., Карпукова О.М., Никитина В.Г.
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: rfa@chem.isu.ru*

При рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) проб металлов, отобранных на шлифовальную шкурку, содержание (C_A) определяемого элемента А находят способом внутреннего стандарта, так как отношение интенсивностей сравниваемых линий (I_A/I_B) позволяет учесть переменность натираемой массы (P_S). В этом случае элементом сравнения В обычно служит элемент, составляющий основу металла. Автор работы [1] утверждает, что экстраполяция результатов измерений I_A/I_B , полученных для нескольких ненасыщенных излучателей, на тонкие слои обеспечивает хорошую точность результатов РФА проб переменного состава вследствие устранения эффектов межэлементного взаимодействия.

Для проверки этой гипотезы моделировали эксперимент по определению содержаний Ni, Mn и Cr в ГСО высоколегированных сталей (комплект ЛРГ) при использовании Fe в качестве элемента сравнения. Теоретические интенсивности рассчитывали по программе Г.В. Павлинского [2], варьируя P_S излучателей от 0,16 до 0,80 мг/см². В отношении I_A/I_B случайным образом вводили погрешности в долях V_0 – коэффициента вариации, характеризующего воспроизводимость отношений I_A/I_B . Значения V_0 изменяли от 1 до 10 % в зависимости от определяемого элемента и его содержания. Разыгрывая для каждого указанного элемента в ГСО по 18-36 аналитических ситуаций, рассчитывали его содержание C_A^x по формуле:

$$C_A^x = \Phi \frac{I_A}{I_B} C_B^x, \quad (1)$$

где Φ – коэффициент интенсивности, определяемый с помощью градуировочного образца (ГО), C_B^x – содержание внутреннего стандарта в анализируемом образце. Установили, что коэффициенты вариации V_{BC}^r , характеризующие погрешности расчета содержаний элементов по формуле (1) в тонких слоях, в среднем равны $V_{BC}^r = 1,2V_0$, но в редких неблагоприятных случаях могут достигать $3V_0$. Аналогичные погрешности V_{BC}^n для слоев промежуточной толщины в среднем составляют $1,8V_0$, но могут достигать $5V_0$. Если учесть, что значение C_B^x неизвестно и принять $C_B^x = C_B^{ГО}$ (моделируя вариант, что проба и ГО содержат постоянное количество элемента В), то систематическая погрешность в результатах РФА может достигать 70 %, и ее величина зависит от отношения $C_B^{ГО}/C_B^x$. Даны рекомендации по снижению систематической погрешности путем выбора градуировочной функции методики РФА.

1. Ильин Н.П. // Заводск. лаборатория. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 3-11.
2. Павлинский Г.В., Паньков Л.В. // Дефектоскопия. – 1993. – № 12. – С. 72 – 82.

Особенности структуры дисперсных частиц, конденсированных из низкотемпературной плазмы

Смоланов Н.А., Панькин Н.А., Четвертакова О.Ф.
Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева,
430000, г.Саранск, ул.Большевистская, 68, e-mail: smolanovna@yandex.ru

Известно, что при исследовании нанокристаллических структур уменьшение размеров кристаллитов и появление микроискажений приводит к уширению рентгеновских рефлексов [1]. Особенно это заметно на конденсированных тонких пленках из-за появления текстуры и небольшой толщины. Поэтому для получения объективной картины о структуре и свойствах нанокристаллических структур, полученных в процессе дугового распыления, нами был использован, кроме рентгенографического анализа другие резонансные методы, в частности РФА и ЭПР.

Методами РФА, РФА и ЭПР-спектроскопии исследован состав, структура пылевидных частиц материала, образованного в прикатодной области, на подложке в центре и на стенках вакуумной камеры. Определен элементный и фазовый состав продуктов плазмохимической реакции (рис.1). Методом РФА установлена зависимость содержания титана от размера фракции для материала, полученного в условиях ионно-стимулированного осаждения покрытий и без подачи потенциала на подложку. Отмечено, что уменьшение размеров получаемых фракций и повышение потенциала на подложке приводит к увеличению содержания титана в осажденных продуктах плазмы.

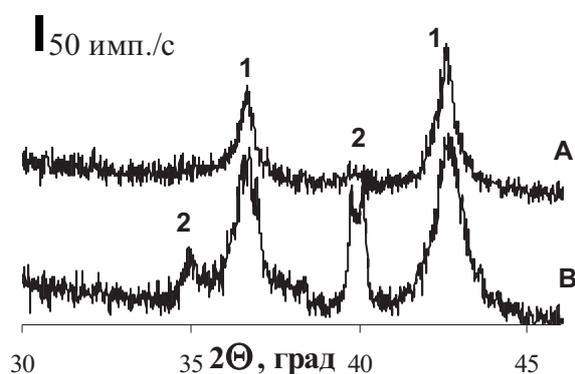


Рис.1. Участки рентгенограмм порошков фракций 0,1 (А) и 0,075 (В) 1-TiN, 2- TiN_x

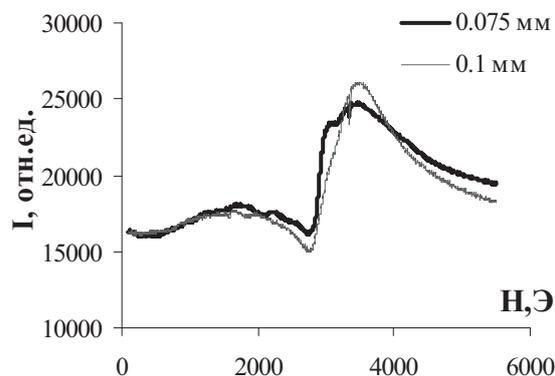


Рис.2. ЭПР-спектр сажи различной фракции

Сравнительный анализ рентгенографических исследований (рис.1) и исследований, проведенных методом ЭПР-спектроскопии (рис.2), указывает на наличие в составе продуктов плазмохимической реакции, по крайней мере, двух типов структур.

Полученные результаты обсуждаются с позиции структурных фазовых переходов при изменении напряжения смещения, влияющего на процессы хемосорбции. Это может привести к появлению электронных и магнитных сред нового типа [2].

1. Андриевский Р.А., Глезер А.М. // ФММ, 1999.- Т.88.- № 1. С. 50-73
2. Самойленко З.А., Пушенко Е.И. и др. // ЖТФ, 2007.- Т.77.- В.5.- С.96-101.

Определение мольного отношения металлов в гетеробиметаллических соединениях рентгенофлуоресцентным методом

*Сорокина Н.М., Кузьмина Н.П., Макаревич А.М.
Химический факультет МГУ, e-mail: Sorokina@analyt.chem.msu.ru*

Возросший интерес к синтезу гетеробиметаллических координационных соединений обусловлен многообразием их функциональных свойств и перспективами использования в современном материаловедении. Важные свойства этих соединений зависят от их элементного состава. Необходим экспрессный контроль стехиометрии металлов в процессе синтеза. Сложность задачи заключается в том, что в ряде случаев необходимо исследовать малые количества образца, находящегося в конденсированной фазе (пленок комплексов и материалов на подложках).

Перечисленным выше требованиям в полной мере отвечает рентгенофлуоресцентный метод анализа. В данной работе он использован для определения стехиометрического соотношения металлов различной химической природы в гетеробиметаллических комплексах с органическими лигандами.

Предложенная методика контроля мольного соотношения металлов в полученных комплексах и их пленках на различных подложках позволяет быстро получать правильные и воспроизводимые результаты. Методика включает в себя изготовление оригинальных простых и доступных образцов сравнения, простой способ подготовки образцов к проведению измерения и определенный алгоритм обработки аналитического сигнала, при котором на результаты анализа не оказывают заметного влияния такие факторы, как абсолютная масса навески, толщина слоя и неравномерность распределения образца на подложке. С помощью предложенной методики были исследованы следующие гетеробиметаллические комплексы: $[\text{Ni}(\text{acacen})\text{Ln}(\text{dik})_3]$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) и $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{L}\times 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}_1 - \text{La}, \text{Fe}$; $\text{Me}_2 - \text{Co}, \text{Sr}$; $\text{H}_5\text{L} - \text{диэтилентриаминпентауксусная кислота}$). Показано, что данная методика позволяет правильно определять соотношение металлов как в самих гетеробиметаллических комплексах, так и в тонких пленках комплексов, нанесенных на оксидные подложки.

Рентгенофлуоресцентное определение токсичных металлов в растворах после концентрирования их 8-гидроксихинолинатных комплексов на целлюлозных фильтрах

Сорокина Н.М.¹, Лаштабега О.О.², Темердашев З.А.², Салов Д.И.², Цизин Г.И.¹

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва,

e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru

²ГОУ ВПО КубГУ, г. Краснодар, e-mail: analyt@hchem.kubsu.ru

8-Гидроксихинолин часто применяют для группового разделения и концентрирования токсичных элементов, главным образом, благодаря его способности образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами металлов в кислой, щелочной и нейтральной среде. Ввиду малой растворимости большинства этих соединений в воде, одним из распространенных приемов, обеспечивающих извлечение относительно больших количеств элементов, является осаждение их в виде 8-оксихинолинатных комплексов с последующим отделением твердой фазы фильтрованием через фильтры. Элементы определяли в фазе фильтра-концентрата, в частности рентгенофлуоресцентным методом. Осаждение элементов в статических условиях сопряжено с потерями 8-гидроксихинолинатных комплексов на стенках сосуда, длительностью и трудоемкостью эксперимента. Эти недостатки могут быть преодолены переходом к динамическим условиям проведения эксперимента, позволяющим формировать нерастворимые осадки в потоке непосредственно перед фильтром.

Предложен способ динамического концентрирования Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Mn и Zn в виде 8-гидроксихинолинатных комплексов, полученных в потоке, из водных растворов на гидрофобизированных целлюлозных фильтрах. Элементы определяли с использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра EDX-800HS (SHIMADZU, Япония). Показано, что малые количества элементов (1–5 мкг) сорбируются на поверхности парафинизированных фильтров, а извлечение относительно больших количеств элементов (20–50 мкг) обусловлено смешанным механизмом фильтрации и сорбции.

Найдено, что Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Mn и Zn количественно извлекаются из растворов при pH 8,8–9,2, скоростях пропускания пробы 0,9 мл/мин и реагента 5,4 мл/мин, концентрации реагента 0,002 М.

В оптимальных условиях получены зависимости аналитических сигналов от содержания элементов на фильтре. В диапазоне содержаний 5–40 мкг эти зависимости линейны, коэффициенты корреляции находятся в диапазоне 0,991–0,994. Пределы обнаружения Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Mn и Zn, рассчитанные по 3s-критерию, составили 0,3; 0,6; 0,4; 0,4; 0,3; 1,6; 0,7 и 0,3 мкг на фильтре соответственно. Высокую воспроизводимость сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения элементов в растворе ($s_r \leq 0,1$) наблюдали во всем интервале линейности градуировочного графика.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-96655-р_юг_a).

Определение содержания оксидов кремния и алюминия в цеолитах методом рентгенофлуоресцентного анализа

*Таланова В.Н., Буяновская А.Г., Дзвонковский С.Л.
ИНЭОС РАН, Москва, e-mail: analyst@ineos.ac.ru*

Настоящая работа посвящена определению элементного состава цеолитов и катализаторов на их основе для применения их в нефтехимической промышленности. Цеолиты (алюмосиликаты) представляют собой системы, состоящие из оксидов кремния и алюминия. При использовании в качестве катализаторов цеолиты подвергаются модифицированию путем введения в них соединений железа, цинка, натрия и серы. В данном случае, в образцах, поступивших на анализ, общее содержание примесей не превышало 5% отн.

В работе представлены методики определения оксидов кремния и алюминия в широком интервале изменения их содержаний. Диапазон изменения оксида кремния от 30 до 95 %, оксида алюминия от 5 до 70 %.

Используемая аппаратура: рентгеновский спектрометр VRA-30, фирмы Карл Цейс Йена, Германия. Рентгеновская трубка с Мо-анодом. Режим работы 40 кV, 20 mA.

Путем теоретических расчетов зависимостей интенсивностей аналитических линий кремния и алюминия от их процентного содержания показано, что зависимость аналитической линии алюминия (I_{Al}) от содержания алюминия (C_{Al}) выражена прямой линией, а зависимость аналитической линии кремния (I_{Si}) от содержания кремния (C_{Si}) имеет крутой загиб в области высоких содержаний оксида кремния, что можно объяснить значительным поглощением излучения кремния алюминием.

Для вывода расчетного уравнения определения содержания оксида кремния предлагается использовать следующий способ. С ростом содержания кремния его удельная интенсивность (I_{oSi}) аналитической линии падает. Величина последней имеет наибольшее значение в области низких содержаний алюминия. С ростом отношения концентраций кремния и алюминия значение удельной интенсивности аналитической линии кремния уменьшается. Зависимость обратной величины удельной интенсивности аналитической линии кремния ($1/I_{oSi}$) от интенсивности аналитической линии алюминия (I_{Al}), рассчитанная теоретическим путем, имеет обратную зависимость, т.е. наименьшее значение ($1/I_{oSi}$) в области низких содержаний алюминия, а максимальное значение в области высоких содержаний алюминия, и представляет собой прямую линию, которую можно описать следующим уравнением:

$$1/I_{oSi} = a_0 + a_1 \cdot I_{Al} \quad (1)$$

Из выражения (1) вытекает:

$$C_{Si} = I_{Si} \cdot (a_0 + a_1 \cdot I_{Al}) = a_0 \cdot I_{Si} + a_1 \cdot I_{Si} \cdot I_{Al} \quad (2)$$

Данный способ определения оксида кремния в присутствии значительного количества оксида алюминия применен для анализа 11 образцов промышленных цеолитов и катализаторов на их основе.

Воспроизводимость результатов ($S_{\text{воспр.}}$) определяли как среднее квадратичное отклонение десяти параллельных анализов от среднего. При определении Al_2O_3 в диапазоне концентраций 1–5% $S_{\text{воспр.}} = 0,1\% \text{ абс. (3,1\% отн.)}$ в диапазоне 25–45% - $1,1\% \text{ абс. (3,0\% отн.)}$. При определении содержания SiO_2 в диапазоне концентраций 85–98% $S_{\text{воспр.}} = 1,2\% \text{ абс. (1,2\% отн.)}$, в диапазоне 55–75% - $0,8\% \text{ абс. (1,2\% отн.)}$.

Данные РФА сравнивались с результатами атомно-абсорбционной спектроскопии. Показано отсутствие систематических расхождений двух методов.

Рентгенофлуоресцентное определение меди и кобальта на целлюлозных фильтрах, импрегнированных 1-(2-карбоксифенил)-3-гетарил-5-арилформазаами

*Темердашев З.А., Кошкина Д.Н., Салов Д.И., Кошкин В.В.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, e-mail: jfox@list.ru*

Осуществление контроля над содержанием микрокомпонентов в объектах окружающей среды требует создания новых экспрессных и высокочувствительных методик, позволяющих объединить операции концентрирования определяемых веществ и регистрацию аналитического сигнала непосредственно в фазе сорбента. Такое сочетание совмещают в себе твердофазные сорбенты с иммобилизованными на поверхности реагентами.

Целью нашей работы было получение тонкослойных целлюлозных фильтров, импрегнированных 1-(2-карбоксифенил)-3,5-дифенилформазаом, 1-(2-карбоксифенил)-3-фурил-5-фенилформазаом, 1-(2-карбоксифенил)-3-(2-(4-нитрофенил)пирролил)-5-фенилформазаом для концентрирования меди и кобальта из растворов сложного состава с последующим их рентгенофлуоресцентным определением. Определения проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра фирмы Shimadzu EDX-800HS.

Для концентрирования меди и кобальта использовали фильтры, полученные обработкой бумаги 2,5%-м раствором цетилового спирта, содержащим 0,1M соответствующего формазаана.

В результате выполненных исследований найдены зависимости степени извлечения меди и кобальта в динамических условиях от pH среды, показано, что максимальная эффективность извлечения определяемых элементов достигается при pH 6-7. Установлено, что увеличение пропускаемого объема пробы от 50 до 100 мл и скорости пропуска от 0,5-1 мл/мин не приводит к потерям металлов на стадии их концентрирования.

Кинетику сорбции исследовали методом динамических выходных кривых, емкость «до проскока» при сорбции меди составила 40-45 мкг, кобальта 30-35 мкг. Исследовано влияние на процесс сорбции основных солеобразующих компонентов природных вод, показано, что присутствие $n \cdot 10^4$ -кратных массовых избытков K^+ , Na^+ , NO_3^- , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} не влияет на степень извлечения определяемых элементов.

Использование рентгенофлуоресцентного анализа при оценке уровня загрязнения урбанизированных территорий Санкт-Петербурга

Терехина Н.В., Банарь С.А., СПбГУ, Санкт-Петербург, e-mail: banar@mail.ru

При проведении комплексных исследований экологического состояния городской среды почвенные пробы анализировались рентгенофлуоресцентным методом (спектрометр SPECTROSCAN) на содержание ряда химических элементов. Анализ выполнялся способом стандарта-фона с применением стандартных образцов (табл. 1). В качестве внутреннего стандарта использовались некогерентно рассеянные лучи K_{α} -линий молибденового анода рентгеновской трубки. Метрологические характеристики анализов почв (воспроизводимость, правильность, пределы обнаружения) определены по стандартным формулам (Сапрыкин, 1983).

Таблица 1.

Воспроизводимость и правильность результатов РФСА почв (Sr – стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость; dr – средняя систематическая погрешность)

Элемент	Sr(%)	n	Диапазон содержаний (%)		dr (%)	n	Диапазон содержаний (%)		СО
			min	max			min	max	
Zn	15,8	10	0,0092	0,0735	0,61	5	0,0429	0,0445	СДПС-3
Ni	23,6	10	0,0015	0,0134	3,11	12	0,0074	0,0118	СДПС-2
Mn	9,97	10	0,0315	0,093	8,13	10	0,0073	0,0182	СДПС-1
Fe	6,22	10	2,095	9,886	11,85	13	0,9995	1,1825	СДПС-1
Pb	16,7	10	0,0054	0,027	-0,4	9	0,0234	0,0262	СДПС-3
Ti	8,6	10	0,267	0,614	-0,32	5	1,257	1,614	СКР-1
Cr	18,4	10	0,0025	0,06	-2,78	4	0,017	0,018	СКР-1

Данные для двух административных районов, полученные авторами во время проведения независимых исследований, представлены в таблице 2. Результаты для фоновых участков сопоставимы с литературными показателями по большинству элементов, за исключением свинца. Повышенное содержания его в фоновых образцах связано, вероятно, с близостью автотрасс. Ожидаемое высокое свинцовое загрязнение выявляется только при расчете коэффициентов концентрации по региональному фону. Для урбанизированных территорий обоих районов установлены высокие уровни содержания Ni, Zn и Co, но Кировский район в целом характеризуется более высоким загрязнением. Таким образом, метод РФСА, отличающийся простотой процесса пробоподготовки и надежностью получаемых результатов, можно рекомендовать для экологического контроля качества среды.

Таблица 2.

Содержание химических элементов в урбанизированных территориях Санкт-Петербурга и почвах фоновых экосистем (мг/кг)

	Zn	Ni	Mn	Fe	Ti	Pb	Cr	Co
Василеостровский район	355,67	43,4	552,2	18727,1	2176,9	92,2	103,6	-
Фоновые участки (I)	74,0	20,6	374,0	14168,0	2122,0	62,2	47,8	-
Кировский район	489,3	96,1	97,8	25186,7	-	113,9	-	27,7
Фоновые участки (II)	35,0	5,1	21,7	9600,0	-	87,0	-	1,1
Региональный фон (Уфимцева, 2005)	50	20	500	10 000	4000	10-20	40	5-10

Рентгенофлуоресцентное определение кремния и фосфора в растворах после концентрирования на фильтрах в виде малорастворимых ионных ассоциатов гетерополикислот с триоктиламином

*Тихомирова Т.И., Сорокина Н.М., Цизин Г.И., Темердашев З.А., Лаштабега О.О.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru
Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

Одной из важных задач экологического контроля природных водоемов является наблюдение за содержанием в воде биогенных элементов, к числу которых относятся фосфор и кремний. Известно, что эти элементы играют существенную роль в метаболизме растительных и животных организмов водоемов. Особенно необходим контроль за содержанием фосфора, концентрация которого в особо чистых закрытых водоемах не должна превышать 2 мкг/л.

Кремний и фосфор часто концентрируют, а также определяют в виде молибдодкрениевой и молибдофосфорной гетерополикислот (ГПК). Одновременно определять эти элементы можно рентгенофлуоресцентным (РФ) методом, причем малые количества – после предварительного концентрирования. Среди различных методов концентрирования наиболее технологично сорбционное концентрирование.

Найдены условия совместного концентрирования фосфора и кремния в виде гидрофобных ионных ассоциатов молибденовых ГПК с триоктиламином (ТОА) на парафинизированных целлюлозных фильтрах: концентрация серной кислоты 0,2–0,3 М, концентрация ТОА $> 10^{-5}$ М, скорость пропускания раствора 1–4 мл/мин, коэффициент концентрирования при этом составил 1500. Фосфор и кремний определяли непосредственно на фильтрах РФ методом с использованием сканирующего вакуумного кристалл-дифракционного спектрометра СПЕКТРОСКАН-V. Градуировочные графики линейны в области 10 – 600 ppb при определении фосфата и 20 – 800 ppb при определении силиката. Пределы обнаружения фосфора и кремния в растворе составили 20 мкг/л и 40 мкг/л, соответственно.

Изучение процесса разрушения оксидной плёнки и формирование активной поверхности алюминия методами рентгеноспектрального анализа и ИКС-МНПВО

*Тренихин М.В.¹, Арбузов А.Б.¹, Дроздов В.А.¹,
Титов А.Т.², Низовский А.И.³, Лихолобов В.А.¹*

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

²*Институт геологии и минералогии СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, 3*

³*Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева 5,
e-mail: tremv@ihcp1.oscsbras.ru*

В настоящее время определённый научный интерес представляют перспективы использования активированного алюминия для получения экологически чистого оксида алюминия – основного компонента большого числа каталитических систем, а также получение чистого водорода, выделяющегося в ходе разложения активированного алюминия. Кроме этого, актуальным являются исследования по синтезу и применению алюмохлоридных катализаторов с использованием активированного алюминия. Однако механизм перехода алюминия в активированное состояние детально не изучен.

В данной работе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии и рентгеновского микроанализа поведено исследование процесса активирования образцов алюминия жидкой эвтектикой In-Ga ($T_{\text{пл}}=16\text{ }^{\circ}\text{C}$). Показано, что при контакте алюминия с эвтектикой при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ на её поверхности уже через 30 минут регистрируется появление Al и O, содержание которых возрастает во времени. На поверхности алюминия на расстоянии 1–2 мм от зоны контакта, в свою очередь, фиксируется уменьшение содержания кислорода и появление компонентов In-Ga эвтектики. Экспериментально наблюдаемые проявления взаимодействия алюминия с эвтектикой, указывают на наличие поверхностного распространения и проникновения In и Ga по границам зёрен алюминия, а также объёмной диффузии Ga в зёрна алюминия [1].

Исследования поверхности алюминия, проведённые методом ИКС, показали, что фазовый состав оксидной плёнки неоднороден и включает кристаллические оксиды (типа γ - и α - Al_2O_3) и гидроксиды алюминия (типа AlOOH). Это, вероятно и определяет её проницаемость для эвтектики In-Ga.

После контакта эвтектики с алюминием в ИК-спектрах, снятых с его поверхности, наблюдается исчезновение полос поглощения характерных для оксидной плёнки, что может свидетельствовать о её разрушении.

Таким образом, в процессе активирования алюминия происходит удаление пассивирующей оксидной плёнки и реализуется его высокая реакционная способность по отношению не только к воде и спиртам, но и к хлорорганическим соединениям.

1. М. В. Тренихин, А. В. Бубнов, А. Г. Козлов, А. И. Низовский, В. К. Дуплякин
Проникновение индий-галлиевого сплава в алюминий. Журнал физической химии. 2006. Т.80. № 7. С. 1262-1267.

Исследование распределения макро- и микроэлементов в образцах миокарда и сосудов у кардиохирургических больных, метод РФА-СИ

Трунова В.А.¹, Зверева В. В.¹, Окунева Г.Н.², Левичева Е.Н.², Логинова И.Ю.²

*1 Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3*

*2 Институт патологии кровообращения им. Е.Н. Мешалкина ФГУ
630055 Новосибирск, ул. Речкуновская, 15*

В последние годы растет количество исследований, посвященных роли микроэлементов у больных с сердечно-сосудистыми патологиями. В этих работах определяется большое количество химических элементов и, главным образом, исследуются образцы крови, сыворотки и плазмы. Полученные при этом данные не отражают метаболические процессы в миокарде больных. Литературных данных о распределении химических элементов в разных отделах сердца, выполняющих разную функциональную нагрузку, не обнаружено.

Целью данной работы является изучение распределения микроэлементов в разных отделах сердца и сосудистой системы при разных сердечно-сосудистых патологиях, для понимания причин и механизма развития сердечно-сосудистых заболеваний и наметить пути коррекции возникших нарушений.

Данная работа выполнялась на экспериментальной станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа с использованием синхротронного излучения (ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН). Основное преимущество метода рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) заключается в возможности анализа образцов малой массы (до 0.5 мг на сухой вес) без вскрытия образца. Были определены следующие элементы: S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr. Исследования проводились совместно с Институтом патологии кровообращения им. Е.Н.Мешалкина ФГУ.

Исследовались 7 участков ткани миокарда у пациентов с ишемической болезнью сердца: правый и левый желудочек, правое и левое предсердие, межжелудочковая перегородка, зона инфаркта, рубец. Химические элементы распределяются по-разному: одни распределяются равномерно (Cu, Ca, Se, Ni, Br), для других более высокие концентрации обнаруживаются в миокарде желудочков сердца (K, Rb), более высокие концентрации Cr и Sr - в зоне инфаркта. Эти данные необходимо учитывать при отборе биопсийного материала миокарда.

Также было проведено исследование распределения химических элементов у больных с приобретенным пороком сердца. В этом случае, хирургическая коррекция заключается в замене пораженного клапана на биопротез. Были обнаружены значительные отличия в содержании химических элементов в собственном клапане и биопротезе. Эти различия могут быть учтены при производстве биопротезов.

При разных патологиях аорты происходит её расширение и в итоге расслаивание, что приводит к разрыву аорты и мгновенной смерти. При исследовании биопсийного материала стенок аорты у больных с аневризмой по мере увеличения диаметра восходящего отдела, а изменяется содержание химических элементов в ее стенке. Полученные нами данные могут быть использованы при диагностировании степени расширения аорты в кардиохирургии.

Изучение формы нахождения химических элементов по эмиссионному рентгеновскому спектру

Филиппов М.Н., Курпянова Т.А., Лямина О.И.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва,
e-mail: kupr@igic.ras.ru*

Изменение характера химической связи элемента, входящего в состав твердого тела или раствора, приводит к изменению формы, положения и интенсивности линий характеристического рентгеновского спектра. Регистрация этих эффектов сопряжена со значительными экспериментальными трудностями и носит характер уникальных лабораторных экспериментов. Эффекты химической связи становятся значимыми, если в качестве аналитического сигнала использовать рентгеновские линии, обусловленные электронными переходами с участием внешней электронной оболочки, так называемые последние эмиссионные линии (ПЭЛ).

Разработан подход к определению формы вхождения атома в пробе, основанный на регистрации отношения интегральных интенсивностей ПЭЛ любой рентгеновской серии к интегральной интенсивности линии, обусловленной электронным переходом между внутренними уровнями этого же атома (ОИИ ПЭЛ). Подобный аналитический сигнал в основном модулирован химическим состоянием излучающего атома. Принципиальным преимуществом этого аналитического сигнала является то, что его величина практически не зависит от аппаратной функции спектрометра, и его можно регистрировать на стандартном аналитическом оборудовании. Одновременная регистрация интенсивности ярких линий и ОИИ ПЭЛ позволяет определить концентрацию элемента и форму его вхождения.

Показано, что по рентгеновским спектрам можно определять длину химической связи элементов в различных соединениях на спектрометре с низким разрешением и что ОИИ ПЭЛ коррелируют с изменением физико-химических свойств твердых тел и концентрацией малых добавок. Показана возможность определения химического состояния атомов Ni, Cu, Zn, Mo и др. в водных растворах различных солей. Высокая воспроизводимость ОИИ позволяет проследивать изменения ближайшего окружения атома со временем в лабильных соединениях или в растворах.

Основные измерения выполнены на кристалл-дифракционном спектрометре VRA-33 с коллиматором Соллера, фирмы Carl Zeiss Jena (Германия).

Показана возможность использования энергодисперсионного спектрометра с разрешением 150 эВ в локальном рентгенофлуоресцентном анализаторе при максимальном напряжении на трубке 40 кВ для регистрации ПЭЛ К-серии при исследовании формы вхождения элементов от Cu до Te.

Предложенный способ может быть реализован как по первичным (электронное возбуждение), так и по вторичным спектрам (рентгенофлуоресцентный анализ). В рентгенофлуоресцентной версии можно определять форму нахождения элементов в твердых телах, массовая доля которых лежит в диапазоне от 100 % до 100 ppm. В электронно-зондовой версии можно определить форму нахождения элементов с абсолютным содержанием 10^{-12} - 10^{-13} г и локальностью несколько микрометров.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ НШ № 284.2006.3 и программы ОХНМ РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

Определения содержания Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , Rb , Sr в горных породах на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900HS

Хиллер В.В.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: hilvervit@mail.ru

В Институте геологии и геохимии УрО РАН рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) используется для фундаментальных исследований в области строения, истории формирования земной коры и размещения полезных ископаемых. В Институте с 2004 г применяется рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр EDX-900HS (фирма SHIMADZU, Япония) его программное обеспечение предусматривает цифровую обработку профилей полученных спектров (измерение интенсивности пиков по площади и с разделением контуров, автоматическую и ручную коррекцию фона с аппроксимацией несколькими различными функциями), режим матричной коррекции и статистическую обработку полученных результатов анализа.

Разработана и аттестована методика выполнения измерений массовой доли химических элементов и их оксидов методом РФА на спектрометре EDX-900HS с использованием калибровочных графиков. При разработке методики анализа получены градуировочные зависимости по государственным стандартным образцам магматических горных пород для десяти оксидов порообразующих элементов, а также для рубидия и стронция.

При подготовке проб особое внимание уделялось их представительности по химическому составу и однородности. Анализ проводился на прессованных таблетках диаметром 40 мм. При подготовке пробы к анализу проводилось растирание навески образца (6 г) в яшмовой ступке в присутствии 5 % раствора поливинилового спирта. Просушенная смесь помещалась в пресс-форму и прессовалась двухслойная таблетка с борной кислотой на гидравлическом прессе ДП-36 (фирмы «Карл Цейс»).

Получены линейные и квадратичные калибровочные графики в диапазонах содержания: Na_2O (от 2,0 до 10,0 мас. %), MgO (от 0,5 до 10,0 мас. %), Al_2O_3 (от 10,0 до 30,0 мас. %), SiO_2 (от 40,0 до 70,0 мас. %), P_2O_5 (от 0,05 до 2,00 мас. %), K_2O (от 0,2 до 10,0 мас. %), CaO (от 1,0 до 20,0 мас. %), TiO_2 (от 0,2 до 2,0 мас. %), MnO (от 0,05 до 0,5 мас. %), Fe_2O_3 (от 2,0 до 20,0 мас. %), Rb_2O (от 0,005 до 0,2 мас. %), SrO (от 0,01 до 1,0 мас. %). Подобраны оптимальные условия возбуждения спектров для определения порообразующих элементов: среда – вакуум, напряжение на рентгеновской трубке 20 кВ, сила тока 1 мА, ширина коллиматора 10 мм, время измерения 90 с; для рубидия и стронция: среда – воздух, напряжение 50 кВ, время измерения 40 с. Измерение интенсивностей спектральных линий проводим по K_α линиям (кроме кальция – по K_β линии).

У сотрудников Института накоплен опыт разработки прописи методик РФА для практиков, в частности, для аналитической лаборатории обогатительной фабрики Рубцовского полиметаллического месторождения ОАО «Сибирь-Полиметаллы» (Алтайский край), где проводится анализ технологических продуктов – определяются содержания цинка, меди, свинца и железа с использованием двух РФ спектрометров EDX-700HS. А также для горнодобывающей «Темирской Производственной Компании» (Кемеровская область), здесь выполняется экспрессный анализ химического состава первичного сырья: окисленных железных и марганцевых руд, шлаков, известняков, доломитов на моделях РФ спектрометров EDX-800HS и -900HS.

Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ горных пород и руд на энергодисперсионных спектрометрах EDX-800HS и -900HS

Хиллер В.В., Вотяков С.Л.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: hilvervit@mail.ru

При разработке месторождений полезных ископаемых перед горнодобывающими предприятиями встает проблема выполнения экспрессного анализа химического состава первичного сырья. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) исходного сырья и продуктов переработки, непрерывно получаемые в процессе производства, оказываются более ценными для управления технологическими процессами, чем результаты классических химических аналитических методов.

Цель работы: разработка прописи аналитической методики в связи с задачами горнодобывающей «Темирской Производственной Компании» (Кемеровская область) экспрессного анализа химического состава первичного сырья (содержания MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, S, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe в окисленных железных рудах, Mn, Fe, P, Si и K в марганцевых рудах, Fe в шлаках и окалинах, SiO₂, CaO, MgO, S в известняках, MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃ в доломитах) на РФ энергодисперсионных спектрометрах EDX-800HS и -900HS (фирмы SHIMADZU, Япония).

Пробоподготовка состояла в растирании образцов с добавлением раствора поливинилового спирта и прессовании в двухслойные таблетки-излучатели с борной кислотой под давлением 200 кг/см² на гидравлическом прессе.

Результаты. Экспериментально выбраны оптимальные условия регистрации спектров на двух моделях EDX-800HS и 900HS, оснащенных рентгеновскими трубками небольшой мощности и детекторами с охлаждением жидким азотом (модель 800HS) и с термоэлектронным охлаждением (модель 900HS): выбраны линии, диапазоны энергий пиков определяемых элементов, выполнен учёт и коррекция фона. Выполнен анализ и сопоставление работы двух моделей спектрометров; показано, что чувствительность и разрешающая способность модели 800HS выше. На рис представлены типичные РФ спектры для ГСО аляскитового гранита СГ-2, полученные на двух моделях спектрометров с целью сопоставительного анализа их разрешающей способности и чувствительности. Видно, что линия Al K_α на спектре, полученном на модели 800HS, прописывается с существенно более высоким разрешением, чем на модели 900HS (в последнем случае линия Al K_α существенно накладывается на линию Si K_α).

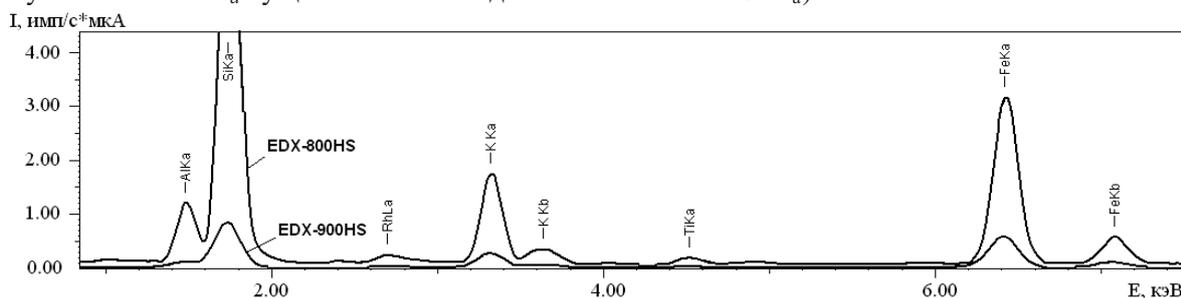


Рис. Типичные рентгенофлуоресцентные спектры для ГСО аляскитового гранита СГ-2. Условия съемки: вакуум, напряжение на трубке 50 кВ, сила тока 100 мкА, время анализа 60 с.

Установлено, что при определении MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, S, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃ в окисленных рудах, Mn, Fe, P, Si и K в марганцевых рудах, Fe в шлаках (максимальное отклонение по содержанию железа не превышает 0,94 мас. % для EDX-900HS) удастся получить «удовлетворительные» калибровочные зависимости. В известняках затруднено определение содержания MgO и S из-за их низкой концентрации и межэлементного влияния кальция.

Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение меди (II) и никеля (II) в воде после предварительного концентрирования на активном угле с использованием квазитвердых излучателей

*Химченко С.В., Экспериандова Л.П.
НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
просп. Ленина, 60, г. Харьков, Украина, 61001
e-mail: khimchenko@isc.kharkov.com, eksperand@isc.kharkov.com*

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) выгодно отличается от других инструментальных методов экспрессностью, избирательностью, точностью и возможностью автоматизации. Точность РФА в значительной мере обусловлена качеством излучателя, получаемого из анализируемой пробы. Использование предварительного концентрирования на сорбенте, в частности, на активированном угле (АУ), позволяет существенно снизить пределы обнаружения элементов. Часто в качестве излучателя выступает непосредственно сорбат в виде порошка свободной насыпки или нанесенный на подложку. Иногда для закрепления порошка на подложке его покрывают полимерной пленкой, или перед сорбцией вводят в анализируемый раствор связывающий агент [1]. Но такие излучатели неудобны и имеют шероховатую поверхность, что приводит к большим погрешностям анализа.

Целью работы явилась разработка излучателей, содержащих АУ, пригодных для РФА природных и сточных вод после сорбционного концентрирования ионов металлов. В литературе описано [2] эффективное сорбционное концентрирование металлов на АУ после предварительного связывания их в комплексы с 8-оксихинолином, при этом отмечено, что макрокомпоненты природной воды не влияют на результаты РФА. Ранее была установлена [3] пригодность для РФА водных растворов гелеобразных и пленочных излучателей на основе желатина.

Показана возможность изготовления из угольного концентрата (сорбата) однородного гелеобразного (на основе желатина) или тонкопленочного (на основе водорастворимого поливинилового спирта) излучателя, обладающего гладкой рабочей поверхностью. Для оптимизации условий концентрирования и оценки его эффективности построена изотерма сорбции с привлечением предложенного нами приема моделирования 100%-ного извлечения исследуемых примесей (исследуемые элементы вводили непосредственно в суспензию АУ, из которой готовили излучатель).

Пригодность разработанных излучателей для РФА проверена на модельных растворах, содержащих медь (II) или никель (II). При использовании пленочных излучателей относительные стандартные отклонения $S_r = 0.09$ для 0.08 мг/л Cu (II) и $S_r = 0.07$ для 0.5 мг/л Ni (II). В случае гелеобразных излучателей $S_r = 0.15$ для 3 мг/л Cu (II). При использовании пленочных излучателей нижняя граница определяемых концентраций (C_n), соответствующая $S_r = 0.3$, для Cu (II) равна 0.05 мг/л, для Ni (II) $C_n = 0.01$ мг/л. При определении Cu (II) с использованием гелеобразных излучателей $C_n = 1.5$ мг/л.

1. Belikov K.N., Mikhailova L.I., Spolnik Z.M., Van Grieken R. // X-Ray Spectrom. 2006. V. 35. P. 112-115.
2. Vanderborcht B.M. Van Grieken R.E. // Anal. Chem. 1977. V. 49. No 2. P. 311-316.
3. Blank A.B., Eksperiandova L.P. // X-Ray Spectrom. 1998. V. 27. P. 147-160.

Рентгенофлуоресцентное косвенное определение перхлората в природной воде после сорбционного или экстракционного извлечения его тройного комплекса с металлом и последующего изготовления квазитвердого излучателя

*Химченко С.В., Экспериандова Л.П.
НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
просп. Ленина, 60, г. Харьков, Украина, 61001
e-mail: khimchenko@isc.kharkov.com, eksperiland@isc.kharkov.com*

Перхлораты являются опасным загрязнителем окружающей среды, которые могут накапливаться в природных объектах окружающей среды. Поэтому одной из актуальных задач экологического мониторинга является контроль содержания указанной примеси в природной воде.

Среди инструментальных методов определения перхлоратов нашли применение методы ионной хроматографии, масс-спектрометрии, ионометрии с использованием перхлорат-селективного электрода, а также молекулярной спектрометрии. В последнем случае перхлорат в воде определяют после его жидкостной экстракции или сорбционного извлечения на пенополиуретане в виде катионного комплекса (ионного ассоциата) с красителями. Использование хроматографии или масс-спектрометрии требует дорогостоящей аппаратуры, а в случае ионометрии и молекулярной спектрометрии на результаты анализа оказывают влияние гуматы и анионные ПАВ, практически всегда присутствующие в поверхностной воде. Нами разработано предварительное сорбционное отделение гуматов на гамма-оксиде алюминия, а также анионных ПАВ на обращенно-фазовом силикагеле С18 после их осаждения солями Са или Ва.

Предложено после сорбционного удаления из воды мешающих органических веществ определять перхлораты в элюате косвенным сорбционно-рентгенофлуоресцентным методом. Он включает связывание перхлоратов в тройной комплекс с батофенантролином кобальта (II) или тетрафениларсоном, его выделение из анализируемого раствора при помощи жидкостной экстракции (хлороформ) или сорбции (активированный уголь), изготовление квазитвердого (пленочного) излучателя [1,2] и последующее измерение интенсивности рентгеновской флуоресценции на аналитической линии $CoK\alpha$ или $AsK\alpha$ с использованием портативного рентгеновского спектрометра (СПАРК-1). Показано, что для экстракционного варианта градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации перхлоратов (1 – 10 мг/л) представляет собой прямую линию.

1. Я. Н. Макаровская, Л.П.Экспериандова, А.Б.Бланк. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение селена и мышьяка в питьевой воде // Ж.аналит.химии, 1999, т.54, №11, с.1167-1170.

2. С.В.Химченко, Л.П.Экспериандова, А.Б.Бланк. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение микроэлементов в воде с использованием квазитвёрдых излучателей // Химия и технология воды. 2007, т.29, №6, с. 506-514.

Рентгенофлуоресцентный анализ материалов в условиях различных ограничений

Цветянский А.Л., Ериченко А.Н.

г. Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, e-mail: jecker@inbox.ru

Применение РФ метода для контроля технологий получения разнообразных материалов осложнено различными ограничениями:

- отсутствие необходимого числа градуировочных образцов;
- отличие градуировочных от анализируемых образцов по форме и поверхностной плотности;
- отсутствие полной информации о составе градуировочного образца;
- невозможность измерения аналитических линий всех элементов, входящих в состав вещества и ряд других.

Предложены схемы, позволяющие преодолеть вышеуказанные ограничения, в частности, при отсутствии возможности измерения интенсивностей всех аналитических линий образцов, удобно воспользоваться «нормировочной суммой» или измерением интенсивности рассеянного первичного рентгеновского излучения.

Использование отношения интенсивностей аналитических линий позволяет в значительной степени устранить влияние изменений условий возбуждения и регистрации рентгеновского спектра, величины поверхностной плотности и формы поверхности образца.

Приведены примеры практического использования предложенных схем.

К вопросу о величине эффективного номера среды

Цветянский А.Л., Еритенко А.Н.

г. Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, e-mail: jecker@inbox.ru

Для описания взаимодействия рентгеновского излучения с веществом часто используется понятие эффективного атомного номера среды $Z_{\text{эфф}}$. Эффективный атомный номер среды связывают с поглощающими и рассеивающими свойствами среды – коэффициентами поглощения и рассеяния рентгеновского излучения. А величину эффективного номера среды оценивают по соотношению $Z_{\text{эфф}} = \sum C_i Z_i$. Однако такое простое сопоставление может привести к значительным ошибкам. Дело в том, что понятие эффективного значения любой величины определяется применительно к конкретному физическому явлению и условиям его протекания. Например, в большинстве случаев неявно принимают, что эффективный номер сложной среды численно равен порядковому номеру элемента, коэффициент ослабления которого для фотонов данной энергии равен коэффициенту ослабления данной среды. Совершенно ясно, что величина эффективного номера будет определяться не столько атомными номерами элементов входящих в состав среды, а энергией первичного рентгеновского излучения. Это означает, что одно и то же химическое соединение или сложная среда может иметь разный эффективный номер в зависимости от энергии фотонов. Оценки показывают, что значения эффективного номера могут отличаться до 5 раз.

С эффективным атомным номером также связывают значение массового коэффициента рассеяния. При этом остается неясным способ определения коэффициента рассеяния, если известно значение эффективного номера среды. Часто величину $Z_{\text{эфф}}$ предлагают определять по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного первичного излучения. Однако такая зависимость в общем случае неоднозначна и ее использование для определения $Z_{\text{эфф}}$ может привести к серьезным ошибкам. Расчеты показывают, что для двух сред с одинаковыми эффективными номерами, отношение интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного первичного рентгеновского излучения может отличаться на 30-40%.

Изучение поведения коэффициента рассеяния в области аномального рассеяния

Цветянский А.Л., Ериченко А.Н.

г. Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, e-mail: jecker@inbox.ru

Рассеянное первичное рентгеновское излучение широко используется в рентгенофлуоресцентном анализе особенно, когда отсутствует достаточная информация о количественном и качественном составе исследуемого материала. Однако в случае многокомпонентных материалов использование рассеянного излучения осложнено аномальным эффектом зависимости коэффициента рассеяния от длины волны в области краев поглощения элементов, входящих в состав исследуемого материала.

Ранее, в работах Дуймакаева с соав. введено понятия «скачка» коэффициента рассеяния в области краев поглощения элементов. В работе [1] проведена оценка «скачка» коэффициента рассеяния для разных элементов и энергий. По ее результатам авторы делают вывод о непрерывности функции зависимости коэффициента когерентного рассеяния от эффективного атомного номера среды. При этом использована аппроксимация коэффициента когерентного рассеяния, которая неприменима вблизи края поглощения элементов.

В настоящей работе для правильного моделирования процессов рассеяния использованы различные варианты расчетов дисперсионных поправок. Полученные результаты расчетов коэффициентов когерентного рассеяния вблизи краев поглощения различных элементов сопоставлены с известными экспериментальными и расчетными данными и находятся в хорошем согласии с ними. Результаты оценки величины «скачка» существенно превосходят соответствующие значения из [1]. Сопоставлены различные приближенные выражения для расчета коэффициента когерентного рассеяния.

Таким образом, предположение о том, что зависимость коэффициента когерентного рассеяния можно представить в виде непрерывной функции от эффективного номера среды, на наш взгляд, может привести к существенным погрешностям.

1. *А.В.Конев, Э.В.Григорьев, Н.А.Астахова и др.* Выбор оптимальных условий рентгеноспектрального определения элементов с большими и средними атомными номерами способом стандарта-фона.// Журнал аналитической химии, 1984, XXXIX, №1, с. 599-605.

Применение рентгенофлуоресцентного метода для анализа продуктов переработки ядерного топлива

*Целищев И.В., Пшеничная И.А., Привалова П.А., Чистяков В.М.
ФГУП “ГНЦ РФ НИИАР”, г. Димитровград, e-mail: chistyakov@niiar.ru*

При проведении научных исследований в обоснование различных технологий переработки ядерного топлива важной является задача определения элементного состава проб технологических продуктов. Для ее решения наряду с широко используемыми спектрофотометрическим, радиометрическим и эмиссионно-спектральными методами при определении макрокомпонентов перспективным является РФА. Однако при его использовании необходимо учитывать присутствие радиоактивных нуклидов в анализируемых пробах, которое влияет на выбор типа прибора, условия его применения, вид измеряемых образцов.

Для изучения возможностей применения РФА при контроле исследовательских процессов переработки уран-плутониевого топлива в расплавах солей щелочных металлов и в молибдатных расплавах, а также выделения ^{241}Am из выдержанного Pu использовали энергодисперсионный прибор СКС-07П-РТ, разработанный в Российской фирме “Грин Стар Технолоджиз”. Диапазон регистрируемых энергий от 3,5 до 21 кэВ, максимальная мощность рентгеновской трубки 10 Вт. Компактный измерительный модуль прибора может быть расположен в вытяжном шкафу, а конструкция измерительной ячейки допускает ее дезактивацию в случае радиоактивного загрязнения. Это позволяет измерять образцы с суммарной активностью Pu и Am до 10^7 Бк.

Исследования показали, что при анализе радиоактивных проб наиболее приемлемым является образец в виде сухого остатка или порошкового пятна, расположенного в зоне максимальной чувствительности прибора, при этом вся масса образца участвует в получении аналитического сигнала. В образцах с диаметром анализируемого пятна 7 мм верхнюю границу диапазона определяемых масс ограничивали сотнями микрограммов, чтобы уменьшить активность образца и взаимовлияние элементов на результаты анализа.

Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ в горных породах

Чубаров В.М.¹, Финкельштейн А.Л.²

¹ *Институт Геохимии СО РАН, (аспирант), Иркутск, master-17@rambler.ru*

² *Институт Геохимии СО РАН, Иркутск, e-mail: finkel@igc.irk.ru*

Определение содержания железа в состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} в горных породах представляет интерес для геохимии, петрологии и минералогии. Содержания двухвалентного железа находят с помощью метода мокрой химии. В 70-х годах было показано, что отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в минералах может быть найдено по отношению интенсивностей $L\beta$ и $L\alpha$ линий рентгеновского спектра на электронном микроанализаторе [1]. Погрешность определения ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{общ}}$) в амфиболах составила 6-20% [2]. В работе [3] рекомендовано проводить определение степени окисления железа и некоторых элементов с помощью метода рентгеновской флуоресценции по линиям К-серии. Преимуществом рентгенофлуоресцентного метода анализа является отсутствие сравнительно трудоемкого процесса пробоподготовки, присущего мокрой химии.

В данной работе исследована возможность оценки отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ по К и L сериям рентгеновского флуоресцентного спектра в горных породах. Измерения были выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия). Было проведено сравнение погрешностей определения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ по отношениям интенсивностей линий $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$ и $L\beta/L\alpha$. Оценка погрешности определения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ на образцах мономинеральных порошковых фракций (гранат, пироксен, ильменит, амфибол, магнетит) показала предпочтительность выбора в качестве аналитического сигнала отношения $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$ (при использовании отношения $L\beta/L\alpha$ коэффициент корреляции составил менее 50%, при использовании $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$ - более 90%).

Была проведена оценка погрешности определения FeO на массиве из 46 стандартных образцов изверженных горных пород. В таблице приведены оценки погрешности определения FeO для различных диапазонов отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$.

Диапазон отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$	Диапазон содержания FeO, %	Число образцов	Относительное стандартное отклонение определения FeO, %
>0.45	0,5-5,0	16	16.17
	5.0-20.0	19	5.51
<0.45	0,20-5.0	11	12.59

Погрешность определения FeO методом мокрой химии составляет 5-15%. Таким образом, рентгенофлуоресцентное определение содержания FeO по К-серии может быть выполнено с точностью сопоставимой или несколько худшей по сравнению с химическим. Однако метод РФА обладает преимуществом в экспрессности и низкими затратами на пробоподготовку и может быть использован для рутинных анализов при геохимических исследованиях.

1. Albee A.L., Chodos A.A. – Amer. Miner., 1970, v. 55, N ¾ p. 103-107.
2. Легкова Г.В., Войткевич В.Г., Шаркин, О.П. – Минерал. Журнал, 1982, т.4, N4.
3. Филиппов М.Н., Куприянова М.Н., Лямина О.О. – ЖАХ, 2001, т. 56, N8, с 817-824.

Исследование элементного состава лекарственных растений методом рентгенофлуоресцентного анализа

¹ Чупарина Е.В., ² Мартынов А.М.

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск
e-mail: lchup@igc.irk.ru

² Иркутский институт усовершенствования врачей, г. Иркутск

Исходным сырьем для изготовления многих лекарственных средств, применяемых как в народной, так и традиционной медицине являются растения. Производители лекарств, в основном, обращают внимание на свойства отдельных органических соединений, обнаруженных в растительном объекте, благодаря которым достигается желаемый терапевтический эффект. Элементный состав растения в целом остается не изученным. Однако фармакологическое действие растительных препаратов на организм обусловлено не только органическими составляющими, но и их минеральными компонентами. Растения являются источниками макро- и микроэлементов, а препараты из них могут использоваться для профилактики и лечения микроэлементозов [1]. Удобным инструментарием определения элементного состава растений является рентгенофлуоресцентная спектрометрия [2,3]. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) приоритетен перед деструктивными методами, прежде всего, неразрушающей исходное состояние образца пробоподготовкой, экспрессностью и надежностью одновременного определения макро и микроэлементов в исследуемом объекте.

Целью данной работы являлось определение методом РФА элементного состава надземных частей фиалки двухцветковой *Viola biflora* L. и фиалки песчаной *Viola arenaria* DC, применяемых в народной медицине для лечения ряда заболеваний.

Методика приготовления излучателей к РФА заключалась в прессовании таблеток на подложке из борной кислоты, используя 1 г растительного сырья. Аналитические линии элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba, Pb измеряли на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, AXS). С помощью программного обеспечения спектрометра определяли их содержания в исследуемых пробах. Пределы обнаружения составили, мкг/г: Na (30), Mg (10), Al, Mn, Fe (5), Cl, Ti, Ba (4), Si и Pb (3), P, S, K, Sr (2), Ca, Ni, Cu, Zn, Br, Rb (1).

В результате проведенных исследований впервые определен макро и микроэлементный состав травы фиалок *Viola biflora* L. и *Viola arenaria* DC. По данным РФА в образцах обнаружено высокое содержание калия, фосфора, магния, кальция, кремния, относящихся к жизненно важным элементам. Известно, что соли калия необходимы для нормализации работы сердечно-сосудистой системы, фосфор имеет большое значение в обменных и энергетических процессах, магний снижает уровень холестерина в организме.

1. Ловкова М.Я., Рабинович А.М., Пономарева С.М. и др. Почему растения лечат. – М.: Наука, 1989. – С. 24-36.
2. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
3. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н. // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, №3. С. 211-226.

Особенности анализа состава сварочных аэрозолей

*Шмелева Е. И., Коржова Е. Н., Смагунова А. Н., Козлов В. А., Кондратьев А.А.
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: rfa@chem.isu.ru*

Оценка уровня содержания тяжелых металлов в сварочных аэрозолях является важной проблемой контроля загрязнений воздуха рабочей зоны. По литературным данным изучили фазовый и химический состав сварочных аэрозолей; установили, что тяжелые металлы обычно входят в состав твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) в виде оксидов, фторидов, силикатов и соединений типа шпинелей. Содержание основных элементов колеблется от $n \cdot 10^{-2}$ % до $n \cdot 10$ %, а для железа и марганца достигает в отдельных случаях 55 % и 20 % соответственно.

Стандартизированные методики определения тяжелых металлов в ТССА, среди которых наиболее часто используются атомно-абсорбционный (ААА) и фотометрический (ФМА) анализы [1], включают предварительное разложение нагруженных аспирационных фильтров с целью перевода в раствор определяемых компонентов. Их недостатки связаны с трудоемкостью, продолжительностью анализа (до 8 часов) и с потерями определяемых элементов при сухом и мокром озолении материала. В этих условиях более перспективен метод неструктивного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Но его редкое использование для определения тяжелых металлов в ТССА, собранных на фильтр, и отсутствие среди стандартизированных методик обусловлено сложностью градуирования из-за отсутствия стандартных образцов (СО) состава сварочных аэрозолей. Способы получения градуировочных образцов для методик, в основу которых положен метод РФА, в литературе не описаны. Трудность их разработки связана со сложностью фазового и химического составов сварочных аэрозолей, которые зависят от условий ведения сварочных работ.

Проведены исследования по разработке синтетических СО состава твердой фазы сварочных аэрозолей. В основу положена технология получения СО атмосферных аэрозолей [2] в виде полимерных пленок, в которых аналиты представлены тонко измельченными порошками. Изучено влияние фазового и химического состава ТССА на качество получаемых пленок, найдены оптимальные условия их изготовления. Установлено, что погрешность приготовления пленочных излучателей характеризуется коэффициентом вариации V , равным (%) 4,2; 4,3; 3,7; 4,1; 4,1; 3,6 и 4,8 для Zn, Fe, Cr, Mn, Co, Ni и Cu соответственно. Поверхностная плотность создаваемых СО равна 5-6 мг/см², что соответствует реальным пробам сварочных аэрозолей, собранных на фильтр. Определены метрологические характеристики разработанной методики.

Сопоставлены данные РФА с данными, полученными стандартизированными методиками ФМА и ААА на реальных пробах сварочных аэрозолей и синтетических СО. Установлены причины отличия результатов.

1. МУ 4945-88 Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). – М.: МП «Рарог», 1992. – 112 с.
2. Коржова Е.Н. Способ изготовления стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр. Пат. №2239170, РФ, МПК⁶.../Коржова Е.Н. и др.; заявл. 30.08.2002.

К рентгенофлуоресцентному анализу гетерогенных сред на основе регрессионных уравнений связи

Шполянский А.Я.¹, Прекина И.М.², Дуймакаев Ш.И.³,

1 – Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону

2 – ОАО «ЧМК», г. Челябинск; 3 – Южный федеральный университет,

г. Ростов-на-Дону; e-mail: ashpol2003@mail.ru

Гетерогенность анализируемых образцов по сей день остается одной из наиболее сложных проблем рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Особенно трудно решаемой эта проблема оказывается в тех случаях, когда гранулометрический состав варьирует от образца к образцу, а хотя бы один из определяемых элементов присутствует в пробах в виде разных соединений. В настоящей работе исследована возможность экспериментального учета фактора гетерогенности в условиях сложного фазового состава путем использования интенсивностей флуоресценции для двух состояний дисперсности анализируемой пробы – исходного (D_1) и после дозированного доизмельчения (D_2).

Пусть в трехкомпонентной пробе один из определяемых элементов A присутствует в виде двух разных соединений (фазы α' и α''). При этом имеет место пропорциональность между размерами частиц до и после доизмельчения: $D_2' = aD_1'$ и $D_2'' = a^*D_1''$. Коэффициенты пропорциональности a и a^* в общем случае не равны между собой, и при РСФА на основе регрессионных уравнений связи необходимо включение в структуру уравнения специальной поправки на объемное содержание одной из фаз (например, $C_{\alpha'}^V$) по данным рентгенографического фазового анализа. Это позволяет записать аналитическое уравнение для концентрации элемента A в виде

$$C_A = a_0 + a_1 I_A^{D_2} + a_2 (I_A^{D_2})^2 + a_3 I_A^{D_2} I_B^{D_2} + a_4 I_A^{D_2} I_E^{D_2} + b_1 I_A^{D_1} + e_1 C_{\alpha'}^V I_A^{D_2}. \quad (1)$$

Здесь B и E – два других определяемых элемента. По-видимому, с небольшой потерей точности вместо объемных содержаний фазы можно использовать соответствующие массовые доли.

При использовании уравнений вида (1) выполняется учет влияния не только размера частиц порошкового образца, но и его плотности. В случае, когда дозированное доизмельчение исходной анализируемой пробы не производится и соответственно не учитывается влияние размера частиц пробы, представляется желательным, по крайней мере, учет влияния плотности ρ пробы. Соответствующие уравнения, построенные с учетом влияния плотности и фазового состава, имеют вид

$$C_A = a_0 + a_1 I_A + a_2 I_A^2 + a_3 I_A I_B + a_4 I_A I_E + b_1 \rho I_A + e_1 C_{\alpha'}^V I_A. \quad (2)$$

Проверка уравнений (1) и (2) была проведена как с помощью широкого математического моделирования, так и экспериментально, и подтвердила корректность и эффективность развиваемого подхода.

ЭЛЕКТРОННОЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Рентгеноспектральный микроанализ оксидных руд мирового океана

Авдонин В.В.¹, Ван К.В.²

¹*Московский государственный университет, Москва*

²*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка e-mail: kvv@iem.ac.ru*

Продукты глобальных процессов накопления оксидных руд на дне Мирового океана представлены железомарганцевыми конкрециями абиссальных котловин (ЖМК) и кобальтоносными железомарганцевыми корками подводных поднятий (КМК).

ЖМК покрывают обширные площади глубоководных котловин Мирового океана и представляют собой агрегаты концентрического строения, сложенные последовательно осажденными слоями оксидов и гидроксидов железа и марганца. КМК близки конкрециям по составу, текстурно-структурным особенностям и образуют обширные покровы на скальных склонах подводных гор преимущественно в западной части Тихого океана.

Экзогенные рудные объекты океана не имеют аналогов на континенте ни по условиям образования, ни по масштабам проявления, отчасти поэтому генезис оксидных руд является предметом острых дискуссий.

Особенности оксидных руд океанского дна – тонкодисперсное строение, слабоокристаллизованные фазы минералов железа и марганца, переменный состав, прерывистый процесс образования, наличие посторонних примесей, диагенетические преобразования и т.д. Основным элементом строения ЖМК и КМК являются субмикроскопические слои толщиной от долей мкм до 1-2 мкм, чередование которых определяет текстурный рисунок руд и отражает нюансы процесса осаждения рудного вещества – постепенного роста конкреций и корок.

Детальное изучение руд КМК методом ЛРСМА с применением растрового электронного микроскопа позволило оценить диапазон изменчивости состава чередующихся субмикроскопических слоев, установить ритмически-слоистое чередование контрастных по содержанию железа и марганца слоев, которое, вероятнее всего, объясняется действием автоколебательного механизма осаждения вещества, функционирующего в среде активного слоя донных осадков.

В рудной массе конкреций и корок, встречены и идентифицированы многочисленные субмикроскопические обломки акцессорных минералов. Среди них наряду с минералами базальтоидной ассоциации (плагиоклазы, пироксены, хромиты и др.), присутствие которых закономерно для обстановки формирования руд, определены «нетипичные» минералы (сульфиды Cu, Zn, Pb), а также рудные и породообразующие минералы гранитоидной ассоциации. Это отражает сложную обстановку формирования оксидных руд и активное участие вулканических и поствулканических процессов.

Полученные данные позволяют подойти к решению вопроса по интерпретации генезиса этих образований и расшифровке механизма осаждения рудного материала.

Гетеровалентный изоморфизм в магнезиально-железистых боратах по данным электронно-зондового микроанализа

*Александров С.М., Тронева М.А.
ГЕОХИ РАН, Москва*

Изученные бораты распространены на скарных месторождениях бора и представлены как ромбическими, так и моноклинными видами. В них магний изовалентно замещается Fe^{2+} и Mn^{2+} , а Fe^{3+} — Al и Cr. Электронно-зондовый микроанализ ромбических магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита ($Mg_2Fe^{3+}BO_5$ — $Fe^{2+}_2Fe^{3+}BO_5$) из месторождений Прибайкалья, Якутии и Аляски проведен на приборе SX-100 Cameca (Франция) при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка электронов 30 нА. Эталоны — минералы: оливин, диопсид и др. Содержания B_2O_3 вычислены по расчету электронейтральности формул боратов. Установлены их виды с высоким содержаниями Al, Ti^{4+} и Sn^{4+} , замещающих Fe^{3+} . Для Sn- и Ti-боратов характерна высокая магнезиальность: в них проявлен компенсационный гетеровалентный изоморфизм с замещением двух ионов Fe^{3+} суммой $(Ti^{4+} + Mg)^{6+}$ или $(Sn^{4+} + Mg)^{6+}$. Максимальные содержания Al_2O_3 в людвигитах достигают 11.7 %, TiO_2 — 16.5 % и SnO_2 — 21.3%, а в гулсите — до 30.7 мас.%

№	TiO_2	SnO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	B_2O_3	Σ	Mg	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al	TiMg	SnMg
1	1.0	1.9	11.7	44.2	22.3	18.9	100.0	2.0	0.0	0.5	0.4	0.05	0.05
2	16.5	0.1	3.2	50.4	8.5	19.0	97.7	1.9	0.1	0.1	0.1	0.80	0.00
3	4.9	21.3	1.1	48.5	6.3	17.7	99.8	2.0	0.0	0.2	0.0	0.25	0.55
4	0.0	30.7	0.0	33.0	18.8	15.1	97.6	1.4	0.6	0.0	0.0	0.00	1.00

Примечание: 1 - алюмомагнезиолюдвигит, г. Брукс,, хр. Йорк, Аляска; США, 2 - азопроит, Докучан, Якутия; 3 - Ti-Sn-содержащий магнезиолюдвигит, г. Брукс, Аляска, 4 - моноклинный гулсит, г. Брукс, Аляска, в котором Fe^{3+} полностью замещено полусуммой ионов $(Sn^{4+} + Mg)^{6+}$.

Иными видами гетеровалентного замещения: $3Fe^{3+} \rightarrow (Sb^{5+} + 2Mg)^{9+}$ или $(V^{5+} + 2Mg)^{9+}$ обладают ромбические честерманит (до 46 мол.%) и V-содержащий магнезиолюдвигит (до 14%) (см. публикации в журнале Геохимия, № 2, 2000 г.; № 2 и 6, 2002 г. и № 9, 2008 г.). Полученные данные существенно дополняют сведения о составе боратов магнезиально-скарновых месторождений бора.

Рентгеноспектральный анализ турмалинов из скарново-грейзеновых пород

*Александров С.М., Тронева М.А.
ГЕОХИ РАН, Москва*

Месторождения олова, бора, вольфрама и бериллия полуострова Сьюард, Аляска, США, локализованы в магнезиальных скарнах по доломитам в контактах лейкократовых гранитов. Метасоматические породы и граниты региона грейзенизированы с образованием турмалинов ряда шерл — дравит — увит, ассоциирующих с Li-флогопитом и флюоритом. Рентгеноспектральный микроанализ минералов проводился на приборе SX-100 Cameca (Франция) при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка электронов 30 нА. Эталон — монокристалл данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (теоретическое содержание B_2O_3 в минерале 28.3 мас.%):

Изучен состав турмалинов из месторождений п-ова Сьюард, Аляска, США, включая прямое определение содержания в них бора. Установлено, что разные по составу бороалюмосиликаты характеризуются переменными содержаниями B_2O_3 .

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	F	H ₂ O	-O=F	Σ _{общ}
Турмалины г. Ир, ассоциируют с салмтом, везувианом и вонсенитом (28.4%)											
35.7	0.4	25.9	4.4	10.2	10.2	1.4	8.4	1.5	1.8	0.6	99.3
34.9	0.6	25.8	4.4	10.5	8.7	1.2	12.2	1.4	1.7	0.6	100.8
Турмалины г. Брукс, ассоциируют с кварцем и рутилом (28.6% и 28.2%)											
34.4	0.2	31.0	1.4	4.7	11.8	2.1	6.5	0.4	3.0	0.2	95.3
35.1	0.3	29.3	2.5	7.8	8.5	1.6	10.6	0.7	2.9	0.3	99.0
32.8	0.5	30.3	1.1	0.2	18.8	2.0	8.0	0.3	2.7	0.1	96.4
32.8	0.2	31.3	0.7	0.3	17.9	2.3	10.5	0.3	2.8	0.1	99.0
Турмалины Лост-Ривер-Майн, ассоциируют с феррофлогопитом (28.9%)											
35.2	0.0	30.1	0.3	5.4	10.0	2.6	7.2	0.0	3.0	0.0	93.8
34.2	0.0	32.1	1.2	5.5	9.5	2.2	9.1	0.3	3.0	0.1	97.0
Примечание: В скобках даны средние содержания B_2O_3 мас.% в эталоне.											

Приведенные данные фиксируют умеренную (от 40% в Mg-дравите) до высокой (98% в шерле) железистость турмалинов, наличие в них (Ca-Na)-минала увита (от 7 до 65 мол.%) и их изменяющуюся фтористость (16 - 4%). Часть железа, суммарно определенного как FeO, может быть трехвалентным. Изученные минералы содержат до 0.3% MnO, 0.02 - 0.04% SnO₂ и, возможно, Li₂O.

Методы электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа в изучении клеток организма человека

Бархина Т.Г., Голованова В.Е., Гуцин М.Ю.

ГУ НИИ морфологии человека РАМН, г.Москва, e-mail: morfolhum@mail.ru

Насущные проблемы современной биологии и медицины диктуют новые подходы изучения различных клеток организма в норме и при патологии.

В связи с этим, сочетание методов электронной микроскопии трансмиссионной (ТЭМ), сканирующей (СЭМ) и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА) является весьма продуктивным при субмикроскопических и молекулярных изысканиях в области патологии клетки.

Нами проведен анализ большого фактического материала при изучении клеток дыхательной системы при аллергическом рините (АР) и бронхиальной астме (БА) и клеток периферической крови у этого же контингента больных. Целью работы была морфофункциональная диагностика данных заболеваний, установление их сходства и отличий, а также обоснование проведения ряда лечебных и профилактических мероприятий.

У больных АР и БА были изучены смывы из полости носа (СПН) и бронхоальвеолярные смывы (БАС), а также клетки периферической крови с помощью ТЭМ, СЭМ, полутонких срезов и методов РСМА.

Концентрация ряда химических элементов исследовалась при различных степенях БА в клетках СПН и БАС, а также в эритроцитах и тромбоцитах. Основные химические элементы: К, Na, Ca, Mg, Mn, F, Cu, Zn, Fe, P, S. Эти элементы были изучены, так как они в основном входят в состав клеточных мембран, которые подвергаются изменениям при аллергических заболеваниях.

Наши исследования установили взаимосвязь субмикроскопических изменений в различных популяциях клеток дыхательной системы при аллергических заболеваниях с изменениями концентраций различных химических элементов, в первую очередь Ca, Mg, Mn, S, F.

В основной группе наблюдаемых с бронхиальной гиперреактивностью в периферической крови отмечались различные изменения конфигурации эритроцитов и тромбоцитов, их агрегация, нарушение целостности мембран, изменения концентрации химических элементов.

Все эти находки способствуют более точной диагностике стадий аллергических заболеваний, а также могут быть применены и для установления дифференциально-диагностических морфологических критериев ряда других заболеваний человека.

Электронно-зондовое исследование почв региона озера Байкал

Белозерова О.Ю., Санина Н.Б.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1 А, e-mail: obel@igc.irk.ru*

Наряду с другими природными средами, почва является одним из показательных индикаторов загрязнения окружающей среды. Обладая высокой сорбционной способностью, она не только аккумулирует и удерживает компоненты загрязнения, но и выступает как природный буфер, контролирующий перенос химических элементов в сопряженные среды. Поэтому проведение экологических исследований почвенного покрова является на сегодняшний день актуальной задачей.

В данной работе представлены результаты исследований почв Байкальского региона методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА). Образцы порошков почв были отобраны в экологически чистых фоновых районах и районах с высокой степенью техногенной нагрузки.

На рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd, Япония) с помощью волновых спектрометров и энергодисперсионной приставки Avalon 8000-Sahara (Princeton Gamma-Tech) разработана методика РСМА минеральной составляющей почв. В рамках методики рассмотрены способы подготовки образцов к анализу, подобраны оптимальные условия регистрации аналитического сигнала, оценены метрологические характеристики. Измерения выполнены при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 15-20 нА, диаметре зонда 1-10 мкм, время измерения варьировали от 5 до 10 с. Пересчет относительных интенсивностей в содержания определяемых элементов выполнен РАР-методом по программе Marshall, адаптированной в математическом обеспечении микроанализатора Superprobe-733.

На основе разработанной методики изучен фазовый и химический состав почв Байкальского региона по районам с разной степенью техногенной нагрузки. Результаты исследований показали, что минеральная составляющая почв представляет собой смесь минеральных фаз в виде индивидуальных частиц или их слипшихся агрегатов, различных форм и размеров. Размеры выделяемых фаз изменяются от 3 до 200 микрон. В фоновых районах наблюдаются частицы природного происхождения правильной ограниченной формы в виде прямоугольников, квадратов, треугольников, параллелепипедов, трапеций. В основном они представлены полевыми шпатами, кварцем, плагиоклазами, амфиболами, гранатами. В районах с высокой техногенной нагрузкой, наряду с природными частицами, выделяются частицы техногенного происхождения, обусловленные производственными процессами. Это частицы сферической, округлой, полуограниченной неправильной формы, выраженные сажистой фазой с соединениями углерода, карбонатами, оксидами металлов, мелкими металлическими гранулами и сферами. Изменение фазового и химического состава почв по районам показало, что уровень их загрязнения увеличивается от фоновых к промышленным районам с высокой техногенной нагрузкой и зависит от специфики действующих производственных предприятий.

Таким образом, комплексное исследование на микронном уровне изменений фазового и химического состава почв позволит выявить деградацию почв, источники загрязнения, их влияние на окружающую среду региона и оценить общий уровень загрязнения в чистых фоновых районах и районах высокой техногенной нагрузки.

Применение рентгеноспектрального микроанализа для снегогеохимического мониторинга байкальского региона

Белозёрова О.Ю., Королёва Г.П.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1 А, e-mail: obel@igc.irk.ru*

Снеговой покров является аккумулярующей средой загрязняющих веществ из приземного слоя атмосферы. Химический состав снегового покрова формируется как за счет поглощения газов, паров и аэрозолей, так и в результате поступления различных компонентов, связанных с техногенным пылевым осадком. Длительность существования снегового покрова на территории Прибайкалья делает снегогеохимический мониторинг одним из основных способов оценки и прогноза загрязнений не только атмосферы Иркутской области, но и воздушных масс, переносимых вдоль долины реки Ангары на акваторию озера Байкал. Изучение максимально возможного круга химических элементов в депонирующих природных средах позволяет определить геохимические циклы их распределения и идентифицировать источники загрязнения.

В данной работе методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) проведены исследования четырехлетнего геохимического мониторинга твердых осадков снегового покрова региона озера Байкал. Пробы снега отобраны по годам (1996, 1999, 2002, 2004) по мониторинговому профилю в чистых фоновых районах и районах с высокой техногенной нагрузкой.

Исследования выполнены на рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd, Япония). В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах изучен фазовый состав твердой фазы снега по мониторинговому профилю по годам. Оценены размеры и формы выделения фаз, однородность их распределения. Химический состав снегового покрова по районам и по годам изучен с помощью энергодисперсионной приставки Avalon 8000-Sahara (Princeton Gamma-Tech) по программе Spirit при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 2 нА, времени набора спектра 60 с. и волновых спектрометров при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 20 нА, экспозиции измерения 10 с., диаметре зонда 1-10 мкм.

Исследование фазового и химического состава твердых осадков снегового покрова по мониторинговому профилю с различной степенью техногенной нагрузки позволило определить районы, отличающиеся различным соотношением частиц природного и техногенного происхождения. Это соотношение различно и зависит от степени антропогенного воздействия на окружающую среду.

Изменение фазового и химического состава снега по годам (за 4-летний период) по мониторинговому профилю позволило оценить увеличение значений регионального фона, обусловленного миграционными циклами, проследить динамику общего уровня накопления техногенной составляющей от фоновых районов к районам с высокой техногенной нагрузкой в зависимости от специфики и роста объемов промышленного производства.

Таким образом, полученные с помощью РСМА данные исследования снегового покрова, как индикатора к смене индустриальной обстановки в регионе, позволяют объективно оценивать состояние окружающей среды, ее эволюцию и эволюцию фона.

Использование рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов для диагностики анодного оксида алюминия, модифицированного металлом, осажденным в нанопоры

Гасенкова И.В., Мухуров Н.И., Котова И.Ф.

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск,
e-mail: gasenkona@inel.bas-net.by*

В настоящей работе приведены результаты использования рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов для оценки качества модифицированного никелем анодного оксида алюминия. Исследовали образцы анодного оксида алюминия толщиной 100-150 мкм, отделенные от алюминиевой основы и полученные анодированием в 3% - ном водном растворе щавелевой кислоты в гальваностатическом режиме. Никель осаждали электролитически в режиме реверсированного тока. Полученные образцы характеризовались регулярным расположением пор, размер которых составлял порядка 50 нм.

Исследования однородности осаждения никеля по длине пор, элементный и фазовый состав полученных образцов оценивали с помощью сканирующего электронного рентгеновского микроанализатора JXA-8600S, обеспечивающего разрешение ≈ 4 нм в режиме вторичной электронной эмиссии. Измерительными кристаллами являлись Tallium acid phtalate (TAP) и Lithium fluoride (LIF). Регистрировалась интенсивность K_{α} -линии характеристического рентгеновского излучения соответствующих элементов (1,486 кэВ для Al и 7,477 кэВ для Ni). Измерения проводили в зонах у двух поверхностей образцов (верхней и нижней) и в геометрическом центре образца, т.е. в трех зонах по всей толщине образца. Размер зоны определялся экспериментально, при этом предельные возможности оценки элементного состава указанным выше методом ограничиваются минимальной областью до 5 мкм. Фазовый состав и структура образцов определялась на рентгеновском микродифрактометре типа D/max-III.C.3.00.

Из данных элементного анализа следует, что в пределах точности измерений порядка 10% содержание никеля по высоте пор практически постоянно. Данные микроанализа получены без эталонов, и, следовательно, являются в определенной мере оценочными, но отношения элементного содержания в исследованных зонах тем не менее абсолютны. Идентификация набора характеристических пиков отражения на дифрактограммах позволила установить, что в образцах содержится анодный оксид алюминия в аморфном состоянии и никель в кристаллическом состоянии. Рентгенографическими исследованиями анодного оксида алюминия без осажденного в поры никеля также установлена рентгеноаморфная структура образцов. Расчет параметров ближнего порядка (радиусов координационных сфер, их размытий, координационных чисел) из экспериментальных данных показал, что расположение атомов в области ближнего порядка аналогично порядку в кристаллической модификации по типу γ^I -Al₂O₃.

Таким образом, подтверждена целесообразность использования рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов для качественной оценки осаждаемых материалов в поры анодного оксида алюминия, при этом размер локального участка анодного оксида алюминия для осаждения металла не менее 5 мкм.

Рентгеноспектральный анализ монокристаллов теллурида сурьмы и твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, легированных оловом и индием

Гасенкова И.В.¹, Свечникова Т.Е.²

¹Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск,

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, e-mail: gasenkona@inel.bas-net.by

Материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы используются для генераторных и холодильных устройств и имеют при комнатной температуре термоэлектрическую эффективность $Z \approx 3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Однородность распределения коэффициента термо-э.д.с. и, соответственно, термоэлектрических свойств во многом зависит от однородности распределения легирующих добавок и основных компонентов раствора.

В работе приведены результаты рентгеноспектрального анализа монокристаллов Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 и твердых растворов на их основе, легированных оловом и индием. Монокристаллы выращены по методу Чохральского с подпиткой растущего кристалла расплавом из плавающего тигля. Исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа ED XJED-2201, а также сканирующего электронного рентгеновского микроанализатора JXA - 8600S фирмы JEOL. При использовании микроанализатора обеспечивалось разрешение $\sim 4 \text{ нм}$ в режиме вторичной электронной эмиссии, и измерительными кристаллами являлись TAP и LIF. Регистрировалась интенсивность K_α - линии характеристического рентгеновского излучения соответствующих элементов. Измерения осуществляли с использованием программы ZAF correction (метод трех поправок) и эталонов Bi, Sb, Se, Sn, PbTe в пяти произвольно выбранных зонах по поверхности образцов при перемещении их относительно падающего излучения.

Исследования содержания Sb, Te в монокристаллах Sb_2Te_3 и $\text{Sb}_{1,96}\text{Sn}_{0,04}\text{Te}_3$ показали, что легированные Sn монокристаллы на основе Sb_2Te_3 характеризуется большим отклонением от стехиометрии в сторону недостатка теллура, нежели нелегированный теллурид сурьмы. В $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ с содержанием Se $y = 0,12$ выявлено большее содержание висмута по отношению к стехиометрическому.

Обнаружена различная однородность распределения основных компонентов в легированных оловом твердых растворах: в монокристаллах на основе Bi_2Te_3 неоднородность состава уменьшается при введении Sn в количестве $x=0,01$; в монокристаллах на основе теллуридов сурьмы флуктуации содержания Sb и Te увеличиваются на 0,3 ат.% в по сравнению с нелегированными. Установлено повышение неоднородности в распределении основных компонентов Bi и Te при увеличении содержания селена с $y=0,06$ до $y=0,12$ как легированных оловом, так и нелегированных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$. Таким образом, влияние Sn на однородность твердых растворов на основе теллурида висмута отличается от влияния других легирующих добавок в этом же материале и от поведения олова в теллуриде сурьмы.

В монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, легированных 5 мол % In_2Te_3 , установлено наличие микровключений с составом, отличным от матричного. В легированных меньшим количеством примеси (0,5 и 1,0 мол.% In_2Te_3) твердых растворах разница в значениях количества элементов составила 1,1 ат. %, при этом микровключения другого состава не обнаружены.

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ, проект Ф 06-065.

Аморфные кластеры на поверхности частиц отсевов дробления по данным АСЭМ и АПЭМ

Горностаева Т.А., Мохов А.В.

ИГЕМ РАН, Москва, Старомонетный пер., 35; e-mail: avm@igem.ru

Методами аналитической сканирующей и просвечивающей микроскопии (JSM-5610LV + JED-2300 и JEM-2100F) исследовались образцы мелкозернистых бетонов с отсевами дробления щебня изверженных горных пород. Как известно, на поверхности тонкодисперсных минеральных частиц, являющихся наполнителями в бетоне, образуется аморфизированный слой [1,2,3], который увеличивает их реакционную и адсорбционную способность.

В образцах мелкозернистых бетонов со свежим сколом на сканирующем электронном микроскопе выявлялись участки с минеральными частицами, имеющими плотный контакт с новообразованиями. Зоны, имеющие высокую концентрацию таких участков, выделялись как объекты для подготовки препаратов для просвечивающего электронного микроскопа.

В приготовленных из этих зон суспензионных препаратах зафиксированы как аморфные кластеры, так и кластеры с начальной стадией кристаллизации новой фазы. Размер этих кластеров составляет 10-50 нм.

Таким образом показано, что аморфизированный слой состоит из отдельных кластеров, которые могут являться зародышами новых фаз.

Работа выполнена при поддержке программы ОНЗ-9.

1. *Ольгинский А.Г.* Исследование влияния минералов на формирование структуры гидратируемых цементов. Автореф. дис. на соискание уч. ст. к.т.н.- Харьков. – 1969. – 17.С.
2. *Килинкин А.М., Калинкина Е.В.* Поверхностные изменения диопсида, вызванные взаимодействием с водой//Исследование технологии и свойств строительных и технических материалов из природного и техногенного сырья. Сб. научн. тр. – Апатиты: Кольский научный центр РАН. – 2002. - С.24-28.
3. *Schott J., Berner R.A., Sjöberg E.L.* Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. – I. Experimental studies of iron-free minerals// *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 1981. – V.45. – P.2123-2135.

Рентгенофазовые и микрорентгеноспектральные исследования образцов силицидных эвтектик молибдена и вольфрама с кристаллографической текстурой после кристаллизации из расплава

*Гнесин Б.А., Гнесин И.Б., Некрасов А.Н.
ИФТТ РАН, г. Черноголовка, e-mail: gnesin@issp.ac.ru*

Были исследованы образцы, близкие по составу к двойным силицидным эвтектикам $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3 + (\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$. После кристаллизации из расплава в графитовых тиглях (плавление в вакуумной печи сопротивления), также как и в случае использования медного кристаллизатора (бестигельная плавка во взвешенном состоянии), во всей области рассмотренных относительных концентрации Mo и W от 0-100 ат.%, было обнаружено присутствие тетрагональных силицидов, изоморфных тетрагональным силицидам MoSi_2 , WSi_2 и Mo_5Si_3 , W_5Si_3 . Наряду с данными, полученными с помощью рентгеновского микроанализа, это свидетельствует об образовании непрерывных по относительным концентрациям молибдена и вольфрама двух рядов твердых растворов $\text{MoSi}_2 - (\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2 - \text{WSi}_2$ и $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - (\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3 - \text{W}_5\text{Si}_3$. Микроанализ провели на приборе CamScan MV2300 ИЭМ РАН, ускоряющее напряжение 20 кВ, диаметр пучка микроанализатора 2-3 мкм, набор числа импульсов осуществляли за циклы по 70 секунд, разрешение не хуже 0,05 мкм. Во всем исследованном интервале относительных концентраций Mo и W было обнаружено присутствие вышеупомянутых силицидных фаз, концентрация молибдена и вольфрама в которых лишь на несколько атомных процентов отличалась от средней в сплаве: силицид $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$ всегда был несколько обогащен вольфрамом, а силицид $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ – молибденом.

Для рентгеновского фазового анализа использовали усовершенствованный в ИФТТ РАН дифрактометр ДРОН-3. Его особенностью является сочетание обычных для дифрактометров возможностей фазового анализа и возможностей исследования кристаллографических текстур. Был проведен предварительный анализ, позволивший выявить возможные углы дифракции для фаз, изоморфных гексагональной фазе Новотного для молибдена ($\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,6}$) и изоморфных гексагональному дисилициду MoSi_2 . Используя предварительную съемку полюсных фигур (ПФ) для выбранных углов дифракции для выявления потенциальных текстурных максимумов гексагональных фаз, и последующую съемку дифрактограмм шлифов именно в ориентации этих максимумов, удалось показать присутствие фазы Новотного и гексагонального дисилицида во всем исследованном диапазоне относительных концентраций Mo и W в образцах, кристаллизовавшихся в графитовом тигле. Для ориентаций шлифов, соответствующих именно обнаруженным текстурным максимумам, на обычных дифрактограммах наблюдали явное присутствие линий от обсуждаемых здесь гексагональных фаз. Также удалось показать, что в более чистых по углероду образцах, кристаллизовавшихся в медном кристаллизаторе, фаза Новотного явно присутствует, по крайней мере, в области концентраций 0-50 ат.% W.

В обсуждаемом здесь случае, наличие кристаллографической текстуры способствовало выявлению фаз, изоморфных фазе Новотного и гексагональному дисилициду. Исследование специально полученных порошков, с помощью размолла кусочков литых образцов, не позволяло выявить присутствие этих фаз, тогда как многократное усиление дифрактометрического сигнала только в относительно узких областях текстурных максимумов на предварительно снятых ПФ шлифов, позволяло их надежно обнаружить.

Применение электронно-зондового микроанализа для исследования суперионных кристаллов

*Домрачева Я.В., Заморянская М.В., Колесникова Е.В., Новиков Б.В.,
Цаган-Манджиева Д.*

*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
e-mail: y.domracheva@mail.ioffe.ru*

Суперионные проводники являются особым классом кристаллов, в которых при температурах значительно ниже температуры плавления наблюдается структурное разупорядочение одной из ионных подрешеток. Особенностью суперионных кристаллов является наличие двух типов носителей заряда: электронов и ионов, взаимодействие между которыми приводит к появлению целого ряда эффектов и явлений. Целью работы являлось изучение явления ионной диффузии, возникающей в результате воздействия электронного пучка на образец.

Это явление исследовались на суперионных гетероструктурах $\text{AgI-Ag}_2\text{HgI}_4\text{-HgI}_2$ и $\text{CuI-Cu}_2\text{HgI}_4\text{-HgI}_2$, полученных методом твердофазных химических реакций (ТФХР). Структуры исследовались методами электронно-зондового микроанализа и локальной катодолюминесценции.

Исследования методом электронно-зондового микроанализа позволили получить распределение элементов в гетероструктуре вдоль оси диффузии и обнаружить асимметрию их распределения в гетеропереходе. Были определены коэффициенты диффузии. Было обнаружено, что при локальном разогреве облучаемой области вследствие облучения гетероструктуры электронным пучком высокой удельной мощности происходит изменение свойств кристалла. При разогреве области тройного суперионного кристалла Ag_2HgI_4 выше температуры фазового перехода ($T_c=52^\circ\text{C}$) происходит разупорядочение кристаллической решетки по ионам Ag^+ , Hg^{2+} и резкое возрастание диффузии ионов серебра Ag^+ . Наблюдалась диффузия ионов Ag^+ в кристалле HgI_2 через границу гетероперехода $\text{Ag}_2\text{HgI}_4\text{-HgI}_2$. Таким образом, под влиянием электронного пучка с высокой плотностью тока содержание атомов серебра в кристалле HgI_2 возрастает от 0%ат. до 20%ат. Также была изучена зависимость люминесцентных свойств от элементного состава.

Было установлено, что коэффициент диффузии зависит от плотности тока электронного пучка. Произведена оценка температуры локального перегрева облучаемой области для различной плотности тока. Получены динамики концентраций элементов при длительном воздействии электронным пучком на образец.

Работа была выполнена на базе ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях".

Метрологические характеристики количественного анализа порообразующих минералов, выполненного на энергодисперсионном и волновых кристаллах электронного микроанализатора JXA-8100 (Jeol, Япония)

Екимова Н.И., А.А. Карабцов

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,
e-mail: nekimova@yandex.ru*

Большинство сканирующих электронных микроскопов оснащено только энергодисперсионными спектрометрами (ЭДС), тогда как в нашей лаборатории рентгеноспектральный микроанализатор JXA-8100 оснащен тремя волновыми спектрометрами (ВДС), и ЭДС INCAENERGY-250, производства компании Oxford Instruments, поэтому мы имеем возможность анализировать один и тот же образец двумя способами. Сопоставление полученных результатов привело к необходимости сравнения метрологических характеристик обеих методик, таких как воспроизводимость, точность анализа, пределы обнаружения.

Воспроизводимость методики анализа характеризуется рассеянием результатов анализа в серии повторных анализов одной и той же пробы относительно их среднего значения. Ошибка воспроизводимости $\Delta_{\text{воспр}}$ по смыслу является случайной. Точность анализа - это характеристика результатов анализа, отражающая степень их близости к истинным значениям анализируемых содержаний веществ и влияния на результаты ошибок метода определения.

Проведенные эксперименты показали, что ЭДС работает более стабильно и воспроизводимость анализа на нем выше (для средних содержаний анализируемых элементов), чем на ВДС. Ошибка воспроизводимости на ЭДС не превышает 0.4 отн.%, тогда как на ВДС диапазон среднеквадратичного отклонения от 0.01 до 1.39 отн.%. В то же время, при малых содержаниях анализируемых элементов воспроизводимость анализа на ВДС выше в среднем в 2-3 раза. При значимых содержаниях анализируемого элемента точность методик сравнима, но при работе на ЭДС анализы более стабильны, поскольку приборная ошибка для этого метода менее значительна. При содержании анализируемых элементов менее 1%, точность анализа на ВДС выше, но в большей степени зависит от типа кристалла-анализатора.

Пределы обнаружения (Спо) зависят от атомного номера элемента, среднего атомного номера матрицы, кристалла-анализатора (для волновых спектрометров), времени проведения анализа. Для легких элементов (Na, Mg, Al) Спо около 0.03-0.05%, для элементов от Ti Спо=0.01%, для Si, K, Ca Спо лежит между 0.01 и 0.05%. Это средние значения, поскольку в каждом конкретном случае предел обнаружения индивидуальная величина, и в зависимости от матрицы может различаться в несколько раз (Спо Mg в диопсиде составил 0.04%, а в оливине 0.2%). Спо элементов при анализе на ЭДС, рассчитанные для одного и того же образца, оказались на порядок хуже Спо, определенных на ВДС (например, для Ca эти величины равны 0.04 и 0.004%, а для Mg 0.07 и 0.007% соответственно). Все эксперименты проводились при условиях, при которых возможен одновременный анализ на спектрометрах обоих типов: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 10 нА.

Исследование структурно-измененного слоя на поверхности труб из аустенитной стали после длительной эксплуатации

Змиенко Д.С., Корнеев А.Е., Степанова И.А.

ОАО «НПО ЦНИИТМАШ», Москва, Россия, e-mail: zmienko@gmail.com

В докладе изложены результаты исследования металла труб пароперегревателя высокого давления из стали 12Х18Н12Т. Оборудование эксплуатировалось более 15 лет при температуре до 650°С и давлении 24МПа.

Цель работы состояла в анализе изменения структуры приповерхностного слоя труб пароперегревателя в процессе длительной эксплуатации.

Предварительное исследование труб методами оптической металлографии и магнитной ферритометрии показало, что при эксплуатации в металле на наружной поверхности образуется измененный по сравнению с матрицей слой, обладающий ферромагнитными свойствами.

Исследование металла труб проводили методами оптической металлографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа и рентгеноструктурного анализа.

В приповерхностной области труб было выявлено несколько слоев, отличавшихся по составу и структуре от металла центральной части трубы. В состав этой области входили:

1. Слой окислов, образовавшегося в процессе эксплуатации на поверхности труб, их основу составляли окислы железа и хрома;
2. Слой толщиной до 30 мкм, располагавшийся непосредственно под окислами, обогащенный никелем (до 70% масс.) и отличавшийся слабым травлением;
3. Сильно травящийся слой толщиной до 200 мкм со значительным количеством выделений $M_{23}C_6$ и TiC. Внутри аустенитных зёрен этого слоя наблюдалось большое количество выделений Ti(CN) как в виде первичных крупных частиц, так и в виде мелкодисперсных (0,1 – 0,3 мкм).

Наибольший интерес с точки зрения объяснения появления фазы с ферромагнитными свойствами представлял второй слой – с повышенным содержанием никеля. С учетом того, что на границе этого слоя содержание Ni изменялось скачкообразно (от ~12 % до ~70%), можно предположить образование химического соединения железа с никелем.

На фазовой диаграмме Fe-Ni, в области температур эксплуатации труб возможно существование фазы FeNi₃, которая обладает ферромагнитными свойствами и по составу соответствует содержанию железа и никеля в указанном слое. Методами рентгеноструктурного анализа нами было доказано образование фазы FeNi₃ – в ее дифракционном спектре присутствуют очень слабые максимумы, указывающие на принадлежность кристаллической структуры к примитивной кубической решетке.

Косвенным подтверждением этого послужил и тот факт, что в образце трубы, находившейся длительное время при температуре 780°С, слоя обогащенного никелем обнаружено не было, а по литературным данным FeNi₃ растворяется при более низкой температуре.

Анализ распределения химических элементов и показателей преломления в сердцевинах волоконных световодов

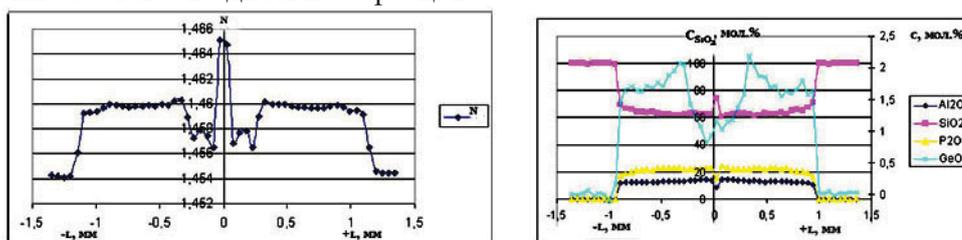
Исхакова Л.Д.^{*}, Лаврищев С.В.^{*}, Липатов Д.С.^{**}, Лихачёв М.Е.^{*}, Черноок С.Г.^{*},
Зотов К.В.^{*}, Бубнов М.М.^{*}, Гурьянов А.Н.^{**}

^{*}) Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, e-mail: ldisk@fo.gpi.ru

^{**}) Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород

Проведено исследование корреляции изменения показателей преломления (n) в заготовках для приготовления оптических волокон с распределением химических элементов в сердцевине заготовки, что необходимо как для контроля технологии изготовления световодов, так и для последующей оценки их нелинейных свойств и оптических потерь. Заготовки для световодов изготавливались методом MCVD, величины n измеряли с помощью York Technology Preform Analyzer P-102 ($\lambda=632,8\text{nm}$, $\sigma=\pm 0,0002$), распределение элементов устанавливалось с использованием метода энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп JSM 5910-LV JEOL с аналитической системой INCA Oxford Instrument).

В бинарных системах $\text{SiO}_2(\text{I})-\text{M}$ (M – оксид) при добавлении к кварцевому стеклу 1 мол.% оксида значения n увеличиваются на величину $\Delta n +0,002$, $+0,00088$ и $+0,00145$ для $\text{M} = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{II})$, $\text{P}_2\text{O}_5(\text{III})$ и $\text{GeO}_2(\text{IV})$ соответственно. В многокомпонентных системах механизм зависимости n от состава не изучен. Установлено лишь, что в псевдобинарном разрезе $\text{I}-\text{AlPO}_4$ системы $\text{I}-\text{II}-\text{III}$ наблюдается практически линейное снижение n с увеличением содержания фосфата с величину $\Delta n = -0,00081$ [1]. Особенностью изученных нами объектов является резкое изменение n при относительно небольших изменениях концентраций одного из компонентов, причём зависимость n от концентрации последнего не всегда является линейной. Необходимость создания световодов с заранее заданными свойствами, в частности n , обуславливает актуальность поиска корреляций между n и составом. Графики на рисунке иллюстрируют радиальный профиль n и соответствующее изменение состава в одном из образцов.



Изменение показателя преломления и концентраций оксидов вдоль диаметра сердцевины заготовки для обр.№43(II) (отметка 0 соответствует середине сердцевины)

Составы сердцевины соответствовали трёх- (I-II-III и I-III-IV), четырёх- (I-II-III-IV) и пятикомпонентным (с фторид-ионом) системам. Содержание компонентов варьировалось в пределах (% мол.): 100-37 I; 0-15 II; 0-33 III; 0-6 IV 0-1,7 F. Показано, что в изученных образцах значения n меняются в узких пределах - от 1,45296 до 1,47122, числовая апертура составляет $0,067 \div 0,201$. В большинстве образцов из легирующих добавок наибольшая корреляция n наблюдается для III, наименьшая для II. Полученные результаты дополняют сведения о свойствах стёкол, т.к. данные для n в четырёх- и пятикомпонентных системах аналогичного состава отсутствуют.

1. D.J.DiGiovanni, J.B. MacChesney, T.I. Kometani // J. Non-Cryst. Solids. 1989. V.113. P.58-64

Определение состава циркониевых материалов методом РЭМ-РМА

*Калиниченко Т.Г., Бугай А.Н., Рогульский Ю.В.
Институт прикладной физики НАН Украины, г.Сумы, Украина,
e-mail: t_kalinichenko@yahoo.com*

Определение состава циркониевых материалов методом растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом (РЭМ-РМА) осложнено химической неоднородностью образцов, что требует разработки особых подходов при анализе.

Для количественного анализа содержания примесей в циркониевых сплавах методом РЭМ-РМА были определены оптимальные для всех определяемых элементов экспериментальные условия, а именно: выбраны серии и линии рентгеновского спектра элементов, кристалл-анализаторы, ускоряющее напряжение, ток зонда, время анализа, оценено наличие эталонов, подобраны образцы сравнения и сняты эталонные спектры.

В ходе экспериментов на приборе РЭММА-102 («SELMИ», Сумы) установлено, что

- основная составляющая исследуемых образцов – цирконий;
- содержание Be, N, F, Al, Si, Cr, Fe, Nb, Sn, I находится ниже предела обнаружения;
- содержание элементов B, K, Ca, Co, Ni, Cu, Mo, Cd, W, Pb – на пределе обнаружения. Это означает, что эти элементы распределены неоднородно и/или влияет статистический характер процесса генерации и регистрации характеристического рентгеновского излучения;

- содержание элементов C, O, Mg, Cl, Ti, Mn, Sr, Zr, Hf определяется достоверно, однако с разной степенью гомогенности. Необходимо отметить, что содержание углерода завышено вследствие масляной откачки вакуумной системы.

Использование кристалл-дифракционных спектрометров с дисперсией по длинам волн (ВДС-анализ) позволяет определять состав и локализацию минорных включений. Для повышения контрастности линий характеристического излучения от следовых элементов микроанализ проводили с использованием азотных ловушек.

Чтобы определить, каким образом локально измеренные концентрации могут охарактеризовать массивный образец, было проведено моделирование экспериментальных условий методом Монте-Карло. Определено, что электронный зонд ($E_0=20$ кВ, $I_0=10$ нА) при взаимодействии с массивной циркониевой подложкой, покрытой тонким слоем окисла циркония (20 нм), образует зону генерации характеристического рентгеновского излучения диаметром порядка 1.5 мкм. Следовательно, локально измеренные концентрации описывают такие микрообъемы.

С помощью двухлучевого (электронно-ионного) прибора CrossBeam1540EsB (Carl Zeiss, Германия) установлено, что поверхностная морфология материала сохраняется и в объеме. Образец представляет собой мелкозернистую структуру с размерами зерен от десятков до сотен нанометров с большим количеством границ раздела.

К вопросу о точности расчетного метода учета фона в РСМА с волновой дисперсией

Карманов Н.С., Канакин С.В.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: karmns@rambler.ru

В рентгеноспектральном микроанализе с волновой дисперсией расчетный метод определения фона обладает такими достоинствами, как возможность учета фона в образцах, имеющих спектры с многочисленными спектральными наложениями, и более точный учет фона в случае нелинейной зависимости интенсивности фона от длины волны при малых углах Брэгга и вблизи краев поглощения. Важно также, что этот метод существенно повышает производительность анализа.

В настоящей работе в рамках единого подхода проанализированы возможности 6-ти описанных в литературе аппроксимирующих функций, применяемых для моделирования тормозного излучения в ЭЗМА. Для нахождения параметров функций разработан алгоритм, основанный на использовании волновых спектров. Выявлено, что найденные значения некоторых параметров аппроксимирующих функций значительно отличаются от значений, приводимых авторами функций. При этом отношения исходных значений остаточных сумм отклонений аппроксимации к окончательным для разных функций варьируют от 1.2 до 1.8. Следовательно, найденные нами значения параметров аппроксимирующих функций обеспечивают лучшее качество аппроксимации по сравнению с «авторскими» значениями.

Наименьшее влияние на качество аппроксимации и, соответственно, на точность оценки интенсивности фона, оказывает способ расчета поправки на обратное рассеяние. Установлено, что расчет поглощения предпочтительнее проводить с использованием массовых коэффициентов поглощения по Гейнриху (Heinrich, 1987). Применение других массовых коэффициентов поглощения может увеличить среднюю ошибку вычисления фона на 3-15%. Как ни удивительно, но наиболее часто применяемый способ оценки интенсивности тормозного излучения от многокомпонентных образцов с использованием среднего атомного номера, вычисляемого с учетом массовой доли элементов, является наименее подходящим для этой цели. Относительное стандартное отклонение (S_r) вычисленного значения фона в этом случае в 1.6 раза превышает S_r , получаемое при использовании для вычисления среднего атомного номера модифицированной электронной доли (Donovan, Pingitore, 2002).

Вид аппроксимирующей функции оказывает существенное влияние на точность оценки фона – S_r для самой плохой функции (Small at el, 1987) в 2.5 раза превышает S_r для лучшей функции (Smith, Gold, 1979). В последнем случае при $0.1 \leq \lambda \leq 1.2$ нм и $10 \leq Z \leq 83$, S_r составляет 0.03-0.06, что сопоставимо с ошибкой измерения фона традиционным способом. Такое значение S_r достаточно для определения высоких, средних, а в некоторых условиях, и низких концентраций. Это позволяет надеяться на более широкое использование расчетного метода учета фона в электронно-зондовом анализе с волновой дисперсией, тем более что ему нет альтернативы при анализе образцов, имеющих сложные спектры с многочисленными спектральными наложениями, когда для измерения фона невозможно или сложно выделить свободные от характеристического излучения участки спектра. Реализация возможности учета фона как расчетным, так и традиционным способом в программном обеспечении микроанализаторов позволит существенно повысить эффективность ЭЗМА с волновой дисперсией при анализе простых и сложных образцов во всем диапазоне определяемых концентраций.

Рентгеноспектральный микроанализ фаз, находящихся в равновесии в системе Ва–Сu–O

Клинкова Л.А.¹, Ван К.В.², Николайчик В.И.³

¹Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка,
e-mail: kvv@iem.ac.ru

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
Черноголовка

Для системы ВаО₂-СuО с различным содержанием СuО в исходной смеси, проведен отжиг при различных температурах и длительности и методом ЛРСМА исследованы образовавшиеся фазы.

Исходными веществами служили ВаО₂ («ч.д.а.») и СuО («осч. 9-2»). Смеси заданного состава с интервалом 1 мол.% СuО гомогенизировали и прессовали. Отжиг полученных таблеток проводили в алундовых тиглях на воздухе в горизонтальной трубчатой печи сопротивления, оснащенной прецизионным программным терморегулятором РИФ-101. Температура и продолжительность отжигов выбраны с учетом оптимизации процесса, при котором достигаются предельно возможные условия полного синтеза, отсутствия образования ВаСО₃, сокращения длительности контакта расплава с материалом тигля и потери расплава. Перед проведением исследований методом ЛРСМА на поверхность образцов напыляли углеродную пленку, а при полировке поверхности применяли алмазные пасты.

Детальное исследование образцов и образовавшихся фаз проводили с применением растрового электронного микроскопа-микроанализатора «Camebax» и «Tescan», а определение их количественного элементного состава проведено с применением полупроводникового детектора. Диаметр анализируемой области образца составлял 2-4 мкм. Для уменьшения погрешности определения количественного элементного состава, которая для стандартного случая не превышала ±5% отн., рекомендуется применять отношения измеренных относительных интенсивностей.

Полученные ЛРСМА данные, согласуются с результатами, полученными другими методами: визуальным политермическим и рентгенофазовым анализами и электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе. Совокупность полученных различными методами результатов позволяет построить фазовую диаграмму состояния системы ВаО-СuО_x для интервала исследованных составов и температур. Выявлен ряд особенностей и отличий от ранее известных диаграмм. Установленная нами диаграмма состояния не является простой эвтектической ВаСuО₂-СuО, а включает дискретные области оксидов Ва_mСu_{m+n}О_y со структурой ВаСuО₂. Эти оксиды плавятся по перитектическому механизму. В богатой медью области формируется ряд твердых растворов Ва_xСu_{1-x}О_{2-y} существование которых, по всей вероятности, обусловлено образованием фаз в ряду СuО-Сu₂О по мере повышения температуры.

Рентгеноспектральное исследование диффузионных процессов в базальтовом стекловолокне

*Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А.
Химический ф-т МГУ, Москва, e-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru
Факультет наук о материалах МГУ, Москва*

РСМА с энергетической дисперсией (спектрометр INCA energy+ (Oxford Inst.) на растровом электронном микроскопе SUPRA 50 VP (Carl Zeiss)) был использован для исследования процессов, происходящих при термической и гидrolитической обработке промышленного базальтового стекловолокна различного состава (как соответствующего природному габбробазальту, так и подшихтованного для увеличения содержания СаО).

Было установлено как среднее содержание катионов с волокне, так и (методом линейного рентгеновского картирования при использовании пониженного до 10 кВ ускоряющего напряжения) распределение элементов в сечении волокна до и после термообработки в окислительных условиях. Сопоставление полученных линейных карт распределения элементов и соответствующих РЭМ микрофотографий позволило сделать вывод о достижении пространственного разрешения рентгеновского картирования порядка 0.5 мкм. Анализ распределения катионов в сечении волокна показал, что отжиг в окислительных условиях с окислением входящего в состав волокна Fe^{+2} приводит к увеличению у поверхности волокна концентрации Са в случае неподшихтованного материала и Na в случае стекла с повышенным содержанием СаО. На относительно толстых волокнах этот вывод был подтвержден и анализом усредненного по площади состава окисленных и неокисленных волокон. Также показано изменение катионного состава волокна в результате как кислого, так и щелочного гидролиза в различных средах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-03-00822а), программ № 6 и 9 ОХНМ РАН.

Применение рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа для изучения мочевых камней

*Колесникова М.О., Кузьмичева Г.М., Ловчиновский И.Ю., Ефимова Ю.А.
Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии
им. М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: Mary-Andre@inbox.ru.*

Мочекаменная болезнь (МКБ) является одним из распространенных урологических заболеваний и встречается не менее чем у 3% населения и занимает одно из первых мест среди урологических заболеваний, составляя в среднем по России 34.2%.

Знание фазового и элементного состава мочевых камней позволяет выбрать оптимальный метод лечения, судить о патологии, предотвратить повторное камнеобразование и проводить профилактику МКБ.

Цель работы – определение состава мочевых камней пациентов Урологической клиники при Московской медицинской академии им. И.М.Сеченова.

По фазовому составу мочевые камни можно условно разделить на 4 группы (оксалаты, ураты, фосфаты, другие), причем оксалатные камни на 2007 год по Москве и Московской области составили около 74% среди других мочевых камней. Такая же ситуация наблюдается и в других городах России. Фазовый анализ выполнен рентгенографическим методом (HZG-4, $\text{CuK}\alpha$, 2θ 5 – 50°), элементный – рентгеноспектральным микроанализом совместно с исследованием микроструктуры (Quanta 400).

Нами проведен качественный (с использованием базы данных PDF-2) и впервые количественный (определение соотношения фаз в неоднородном образце путем сравнительной оценки интенсивностей дифракционных отражений) рентгенофазовый анализ 30 мочевых камней. Установлено отличие дифракционных картин веделлитов ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$), связанное с разным количеством кристаллизационной воды, и вевеллитов ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), обусловленное образованием текстуры, которая приводит к повышению твердости камня. Объяснение разной твердости камней разного вида и центра и периферии в пределах одного камня получено при изучении микроструктуры (например, рыхлый центр, представленный отдельными кристаллами, и твердая периферия с плотными переплетениями кристаллических образований).

Расчет теоретических значений интенсивности дифракционных отражений для $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ с разной величиной n и сравнение экспериментальных значений интенсивности веделлитов позволило оценить количество молекул воды, что было подтверждено методом термогравиметрии. Не исключено, что количество молекул воды может влиять на твердость камней.

Применение рентгеноспектрального микроанализа позволило найти разницу в элементном составе центра и периферии мочевых камней разных видов (в частности, в уратном камне, представленном мочевой кислотой, найдено, что кальций присутствует только в центре и отсутствует на периферии).

Таким образом, использованные методы для определения состава мочевых камней являются информативными, надежными и экспрессными.

Возможности определения азота в образцах различного типа методом рентгеноспектрального микрозондового анализа

Кононкова Н.Н., Натансон П.К.

*Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского РАН, Москва, e-mail: NNZOND@geokhi.ru*

Особенность растворения азота при экспериментальном моделировании геохимических процессов Земли повлекло за собой необходимость прямого измерения концентрации азота в различных фазах с высокой степенью достоверности и локальности. Для определения химического состава объектов (включая N) использовался рентгеноспектральный микроанализатор SX 100, фирмы Cameca с четырьмя вертикальными спектрометрами. В качестве кристалла-анализатора для определения азота использовались PC2 и PC1. Так как все элементы измерялись одновременно, то ускоряющее напряжение для силикатной части – 15 кV, для металлов (в том числе Pt и W) – 20кV. Ток зонда 20нА. Использовался режим растрового сканирования с разверткой 5x5мкм и 12x12мкм. В качестве образцов сравнения для азота использовались термостойкая керамика BN и AlN. Для PC2 скорость счёта на BN составляла 64,27 им.сек/пА, для PC1 - 12,83им.сек/пА. Особого внимания требует правильность выбора положения линии фона. Статистический предел обнаружения при этих условиях для PC2 составил 0.05 %вес., для PC1 – 0,1%вес. соответственно. Полученные нами данные согласуются с данными, полученными другими методами. Исключение составляют измерения менее 1%вес. из-за наличия высокого фонового значения концентрации азота на образцах.

U-Th-Pb датирование монацитов из черных сланцев КМА (Курская магнитная аномалия) по результатам рентгеноспектрального микроанализа

Корши Е.Х.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, e-mail: korish_k@rambler.ru

В результате детальных исследований шлифов высокоуглеродистых сланцев тимской свиты Тим-Ястребовской структуры (КМА) на растровом электронном микроскопе Jeol 6380 LW с энергодисперсионным анализатором INCA 250 (ВГУ) была установлена редкоземельная минерализация в углеродистых сланцах и изучены ранее не описанные здесь минералы: монацит, алланит, бастнезит и синхизит. Помимо интереса в отношении нового направления в металлогенической редкоземельной специализации углеродистых сланцев тимской свиты была сделана попытка оценки возраста метаморфизма этих отложений по соотношению урана, тория и свинца в монаците. Этот метод датирования метаморфических процессов пользуется большой популярностью в последнее десятилетие под названием CHIME (chemical Th-U-total Pb isochron method) (Suzuki, Adachi, 1991, 1998; Suzuki et al., 1994; Montel et al., 1996 и др.). Для анализа были отобраны самые крупные, наиболее хорошо сохранившиеся, имеющие минимальное количество включений зерна монацитов двух различных генераций, образцы. Сначала зерна монацитов были изучены на растровом электронном микроскопе Jeol 6380 LW с энерго-дисперсионным анализатором INCA 250 (ВГУ). Были выполнены их снимки в отраженных электронах и предварительные измерения U, Th и Pb, изучена морфология, внутреннее строение кристаллов и реакционные структуры с участием монацитов.

Количественные измерения U, Th и Pb выполнялись на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II xmu оборудованном волновым спектрометром (ИЭМ РАН), так как на энергодисперсионном спектрометре не достигается достаточная точность анализа этих компонентов. В качестве стандартов использовались ThO₂, UO₂ и PbTe. Величина ускоряющего напряжения электронной пушки 20 кВ, ток зонда на цилиндре Фарадея – 40 нА, фокусное расстояние 25 мм. Время набора импульсов для Pb и U по 400 сек. на элементе, 200 сек. - на фоне, для Th 100 сек и 50 сек соответственно. Использовался расширенный зонд – 5×5 мкм.

Проанализированные монациты содержат значимые концентрации свинца (0,091-0,461 % PbO), который принято считать радиогенным, и урана (0,073-0,154 % UO₂), что является критически важным для дальнейших расчетов возрастов. Ошибка метода зависит от пределов погрешности определения концентраций урана и свинца и обычно не превышает 50-100 млн. лет. При обработке результатов датирования монацитов «in situ» обычно применяют математические методы статистической обработки представительных выборок. Это позволяет минимизировать ошибку до величин, как правило, меньше 10-15 млн. лет.

Были получены две популяции возрастов (1) 1629-2134 млн. лет и (2) 1041-1471 млн. лет. Из-за небольшого размера (не более 20 мкм в диаметре) не удалось определить возраста в центральных и краевых частях зерен, так как пучок возбуждения имеет диаметр 5 мкм. Возможно, этим объясняется такой большой разброс значений возрастов в зависимости от точки анализа. Тем не менее, они отражают разумные оценки в контексте геологического развития Тим-Ястребовской структуры.

О некоторых источниках погрешности измерений на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100

Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н.

*Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирск, e-mail: camesa@uiggm.nsc.ru*

Микроанализатор JEOL JXA-8100 обеспечивает долговременную стабильность электронного зонда при токах пучка до 10 мкА, что позволяет проводить анализ с широкой вариацией интенсивности. В таких режимах возможны большие погрешности измерений, если не учитывать зависимость амплитуды выходных импульсов счётчиков от скорости счёта, величину мёртвого времени счётчиков и их предельную нагрузку, а также другие технические характеристики и условия работы микроанализатора.

Для проточных метан-аргоновых и отпаянных ксеноновых счётчиков прибора наблюдается падение ~ 1 В амплитуды импульсов на выходе усилителя по мере роста нагрузки с 0 до 100 тыс. имп/с. При узком окне дискриминации это приводит к потерям до 50 % сигнала. Поэтому необходимо контролировать допустимую разницу в скоростях счёта на образцах и эталонах, следуя при этом общему правилу: нижний порог дискриминатора подбирать по максимальной интенсивности и наоборот.

В анализе измеренная интенсивность I_0 преобразуется в истинную по формуле $I = I_0 / (1 - \tau \cdot I_0)$ с мёртвым временем $\tau = 1.1 \cdot 10^{-6}$ с. Для высоких I этого явно недостаточно. Необходимо знать предельную интенсивность, выше которой счёт переходит в режим «удлиняемого» τ , когда применяют иную формулу. Ужесточается требование и к точности τ . Их измеренные величины, приведённые в порядке возрастания номера канала, заметно отличаются от «номинала» в 1.1 мкс и равны 1.3, 1.3, 1.2, 1.2 и 1.5 мкс с $s_r = 0.07$. Выяснилось, что для 1 – 4 спектрометров состояние «неудлиняемого» мёртвого времени сохраняется до скоростей ~ 150, а для пятого до 100 тыс. имп/с. По этим данным оцениваем погрешность, вносимую счётно-регистрирующей системой. Так, для погрешности первых приближений $\Delta K / K \leq 0.01$ различие в интенсивностях от образца и эталона не должно превышать 100 тыс имп/с, если при этом максимальная скорость счёта не превзойдёт 100 и 150 тыс. имп/с соответственно для 5 и 1 – 4 спектрометров.

Для оценки общей погрешности в течение года проведено 7 серий измерений К-величин, проведённых с учётом вышеизложенных факторов. Сравнение дисперсий серий показало их однородность. Следовательно, сходимость результатов измерений отдельных выборок со временем не изменилась и принадлежит одной генеральной совокупности. Межгрупповая сходимость сопоставима со средней внутригрупповой сходимостью ($s_r \leq 1\%$), что не позволило выявить их значимых временных смещений. Случайная погрешность анализа складывается инструментальной и статистической погрешностью набора импульсов. Результаты расчёта статистической погрешности единичного измерения K сопоставима с s_r . Следовательно, инструментальная погрешность рядового анализа незначительна относительно статистической.

В завершение коснёмся работы в условиях меняющейся температуры помещения. При её вариации в пределах $\pm 0.5^\circ$ воспроизводимость измерений без корректировки резкости практически совпадает со средней внутригрупповой сходимостью. Изменение температуры на 1 – 2° допустимо, но при условии подстройки на резкость, при больших температурных смещениях требуется перенастройка спектрометров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 08-05-00240-а

Исследование валентного состояния атомов Fe, Mn, Cu, As в минералах с помощью электронного микроанализатора

Куликова И.М.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ),
г. Москва, e-mail: kulikova@imgre.ru

Разработан метод изучения валентного состояния и типа химической связи атомов Fe, Mn, Cu, As в различных минералах с помощью МРСА. Микрорентгеноспектральный метод применен для определения абсолютных значений коэффициентов $L_{II,III}$ поглощения атомов Fe, Mn, Cu и As в минералах. Был использован эффект самопоглощения $L\alpha$ и $L\beta_1$ рентгеновских спектральных линий $L_{II,III}$ краями Fe, Mn, Cu и As. Коэффициенты поглощения μ_α (μ_β) определяются путем сравнения относительных интенсивностей $L\alpha$ ($L\beta_1$)-линий, измеренных при двух различных ускоряющих напряжениях (E_1 и E_2) в образце и эталоне (с известным коэффициентом поглощения), с отношениями, рассчитанными в программе PAP.

Зависимость величины коэффициентов поглощения от валентности и типа химической связи атомов была использована для определения формы вхождения данных атомов в кристаллические структуры минералов. В результате по величине μ_α удалось определить концентрации Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} в различных образцах минералов титаномагнетита, хромита, ортита, гранатов, минералов группы криптомелана, гаусманита, браунита, пинакиолита, людвигита и др. Предел обнаружения ионов одной валентности 0,8 –2%. Исследования формы вхождения атомов As в различных минералах по величине μ_β позволили различить валентные состояния As^{3+} и As^{5+} , характеризовать степень ионности связи и оценить роль мышьяка как аниона в арсенидах, сульфоарсенидах, сульфосолях. Особенно широко возможности данного метода проявились при исследовании по величине μ_α и μ_β реальной валентности и типа химической связи (ионная, ковалентная) атомов Cu в минералах - кислородных соединениях, сульфидах, арсенидах, сульфоарсенидах и др. Исследовались различные схемы изоморфных замещений атомов меди в минералах и механизмы достижения общего баланса валентностей.

Локальные рентгеноспектральные исследования базальтовых материалов

*Куприянова Т.А., Филиппов М.Н., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В., Кренев В.А.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва,
e-mail: kupr@igic.ras.ru*

Базальт является широко распространенной горной породой, используемой для производства камнелитых изделий и волокон, служащих для получения на их основе широкой гаммы современных материалов, обладающих рядом уникальных свойств. Минеральный состав базальтов зависит от химического состава и условий кристаллизации базальтовой лавы (давления и температуры, скоростей кристаллизации и охлаждения и др.). Он влияет на величину температуры и длительность технологического процесса плавки, и от него зависит возможность достижения однородности вторичного базальтового стекла в технологическом процессе. Многокомпонентность породы и ее вариации в широких пределах затрудняют выбор единых технологических параметров плавления для различных базальтов. В процессе производства каменного литья, базальтоволокнистых материалов и изделий на их основе необходим контроль не только за содержанием, но и за распределением многих компонентов на всех стадиях технологического процесса.

Методами локального рентгенофлуоресцентного (ЛРФА) и электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) исследован состав исходного базальта месторождения Булатово (Архангельская область), плитки, отлитые из этого базальта, и базальтовые нити (ровинг) производства НИИ Графита (Москва). ЛРФА базальтов проводили на рентгенофлуоресцентном микроанализаторе EAGLE III μ -probe в компании «Системы для микроскопии и анализа». ЭЗМА базальтов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (фирма JEOL, Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (Oxford Instr., Англия). Для компенсации заряда был использован режим низкого вакуума.

Прослежен эффект кристаллизационной дифференциации, заключающийся в обогащении придонного слоя Fe-содержащими соединениями с большей плотностью.

Показано, что один из дефектов базальтовых нитей, так называемые бусинки, различного размера, зависящего от толщины самой базальтовой нити, связан с наличием высокотемпературных минералов в исходной горной породе.

Локальные рентгеноспектральные методы анализа (ЛРСМА) могут быть эффективно использованы для изучения процессов, протекающих при производстве из базальта камнелитых изделий, от исходного многокомпонентного многофазного минерального сырья до готовой продукции на всех переделах технологического процесса. Они позволяют выделить и отбраковать расплавы базальта с необходимыми технологическим характеристикам готовых камнелитых изделий.

Применение ЛРСМА дает возможность решить многие аналитические задачи в области петрургии и технологии изготовления базальтовых волокон: оценить минералогическую и химическую однородность исходных горных пород, каменного литья и базальтового волокна, изучить процессы неравновесного минералообразования и гетероморфизма при кристаллизации отливок, а также определить мономинеральность каменного литья.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ НШ № 284.2006.3.

Рентгеноспектральный микроанализ в области М-краев поглощения

Лаврентьев Ю.Г. Усова Л.В.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
e-mail: micropro@uiggm.nsc.ru*

В работе рассматривается применимость различных методов коррекции и способов расчета коэффициентов поглощения μ/ρ при РСМА в области М-краёв поглощения элементов с атомными номерами 76 - 83, т.е. в ситуации, которая регулярно возникает при определении состава таких важных в геолого-геохимическом отношении минералов как сульфиды, теллуриды, сульфосоли тяжелых металлов, самородное золото и многочисленное семейство минералов элементов платиновой группы.

Испытывались девять методов коррекции на атомный номер и поглощение, а также пять способов расчета μ/ρ . Соответствующие расчеты были выполнены с помощью программы КАРАТ. Использовались собственные измерения на образцах с матричным эффектом, однозначно соответствующим преимущественному поглощению в одном из М-интервалов, и привлекались подходящие литературные данные. Установлено, что ни один из методов коррекции в комплекте с единственным способом расчета коэффициентов поглощения не в состоянии обеспечить приемлемую точность количественных определений во всей области М-краёв.

Возможны три пути практического решения проблемы: подбор метода коррекции и способа расчета μ/ρ в зависимости от особенности состава анализируемого материала, переход на метод α -параметров и, наконец, изменение величины μ/ρ в некоторых внутренних интервалах путем введения корректирующего множителя, величина которого зависит от метода коррекции и интервала поглощения. Последний путь представляется наиболее перспективным и был реализован нами для метода РАР в сочетании со способом Маренкова (способ расчета изменен в $M_I - M_{II}$, $M_{II} - M_{III}$ и, в особенности, в $M_{III} - M_{IV}$ интервалах) и для метода ZAF в сочетании со способом Гейриха-86 (способ расчета изменен в $M_I - M_{II}$ и $M_{II} - M_{III}$ интервалах). В конечном итоге точность РСМА в обоих случаях оказалась одинаковой и характеризуется относительным стандартным отклонением около 1 % отн. для всего комплекта данных.

Электронно-зондовое определение многозарядных элементов-примесей Nb, Zr, Ta (и Hf) в рутиле из пород высоких и сверхвысоких давлений

*Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В.
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
e-mail: micropro@uiggm.nsc.ru*

Несмотря на кажущуюся простоту состава – TiO_2 – природный рутил включает в себя обширный набор элементов-примесей, отражающих условия его образования. Особый интерес представляют так называемые многозарядные элементы Nb, Ta, Zr, Hf, поскольку именно рутил является их главным концентратором в породе. Низкое содержание многозарядных элементов в рутиле вызывает наибольшие трудности при их определении с помощью РСМА. Если содержание Nb и Zr находится обычно в пределах от сотых долей процента до десятых, а иногда и до целых процентов, то содержание Ta на полтора порядка ниже, а содержание Hf вообще не превышает 10 г/т. Установлено, что предел обнаружения Ta и Hf при их определении по La_1 -линии на микроанализаторе JXA-8100 в довольно жёстком режиме ($E_0 = 25$ кВ, $I = 400$ нА, $t = 600$ с, параллельная регистрация на трёх спектрометрах) составляет около 20 г/т. Примерно таков же предел обнаружения при определении этих элементов по Ma -линии (кристалл-анализатор РЕТ). Ясно, что определение Hf методом РСМА практически невозможно, а определение Ta связано с известными ограничениями.

Исследование рутила начинается обычно с просмотра образца в режиме СОМРО с целью выяснения однородности минеральных зёрен и выбора участков для анализа. Затем выполняется первичный анализ на широкий круг элементов: Ti, Mg, Fe, Al, Cr, V ($K\beta$ -линия), Nb, Zr, Ta. И, наконец, собственно анализ на три многозарядных элемента: $NbLa_1$ (РЕТ), $ZrLa_1$ (РЕТ), $TaLa_1$ (LIF, два спектрометра). Отметим, что при одновременной регистрации аналитических линий Nb и Ta достигается максимальная точность измерения отношения Nb/Ta, являющегося важным геохимическим индикатором. Воспроизводимость измерений характеризуется стандартным отклонением 0,005 % при содержании Zr или Nb около 0,2 %, а для Ta – 15 г/т при его содержании порядка 100г/т. Эти показатели обеспечивают возможность количественного РСМА большинства природных рутилов, входящих в парагенезисы высоких и сверхвысоких давлений, на три многозарядных элемента.

Работа поддержана РФФИ (проект 08-05-00240).

Определение делафоссита на энергетическом спектрометре

Лескова Н.В.

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН

e-mail: n.v.leskova@diamond.ysn.ru

Делафоссит [1] – CuFeO_2 – оксид меди и железа – редкий гипергенный минерал, обычно встречается в зоне окисления медных месторождений, в Якутии он найден впервые.

В исследуемом образце делафоссит находится в виде агрегатов из радиально-лучистых образований. Размер выделений от десятых долей мм до 1 мм.

Состав, полученный на микроанализаторе Камебакс, вызывал сложности пересчета из-за Cu^{+1} . Химический состав делафоссита определялся на сканирующем микроскопе JSM –6480LV с энергетическим спектрометром фирмы OXFORD. В качестве эталона был халькопирит CuFeS_2 , кислород рассчитывался по стехиометрии. Другие элементы в пределах чувствительности метода не были обнаружены. Расчет матричных эффектов проводился по методу XPP в программном обеспечении INCA Energy, в программе также есть возможность менять валентность элемента.

Предварительно по программе «Spectrum Synthesis» при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе поглощенных электронов 1.0 нА графически воспроизводились спектры эталонов чистых элементов (Cu, Fe), соединений (Fe_2O_3 , CuFeS_2) для аналитических линий FeK_α , CuK_α . Все они укладываются в один интервал ширины линии, сдвига линий нет.

Статистическая обработка состава кристаллов в разных участках аншлифа и в разных точках одного сростка убеждает в однородности состава минерала. Средний состав делафоссита по всем анализам исследуемого образца отвечает содержанию Fe_2O_3 – 52.39% Cu_2O – 46.93% сумма 99.32% и пересчитывается на формулу $\text{Cu}_{0.9998}\text{Fe}_{1.0001}\text{O}_2$, что практически соответствует идеальной CuFeO_2 . Значит результаты энергетического спектрометра по качеству соответствуют для минералогических исследований.

В настоящее время известны находки делафоссита в самых разных регионах мира, находка в серебро-полиметаллических рудах Западного Верхоянья Якутии расширяет регион его распространения.

1. Минералы. Справочник. Том II. Вып 3. – М: «Наука» 1967. С. 15-18.

Рентгеноспектральные исследования природных углеродных нанотрубок

Молчанов В.П.¹, Стеблевская Н.И.², Медков М.А.²

¹ *Дальневосточный геологический институт ДВО РАН*

² *Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток,*

e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

На юге Дальнего Востока перспективными из нетрадиционных источников золота являются металлоносные высокоуглеродистые метаморфические породы. В качестве уникальных аккумуляторов золота и металлов платиновой группы здесь выступают графитные руды.

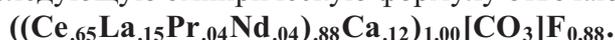
Методами рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) обнаружен обширный ряд самородных металлов и интерметаллоидов в тесной ассоциации с графитомю. Изучение самороднометалльной ассоциации с помощью рентгеноспектрального микроанализатора JEOL 8100 и сканирующего электронного микроскопа EVO-5, оснащенного энергодисперсионной приставкой INCA, показало, что в графитовых рудах доминируют разнообразные по элементному составу микро- наночастицы золота. Преобладают комковидно-губчатые зерна, достигающие размера 0,1 – 0,2 мм. Пробность таких золотин варьирует в диапазоне 850-900 единиц. Изучение их поверхности СЭМ с привлечением результатов рентгеноспектрального микроанализа выявило присутствие наноразмерных углеродистых трубчатых образований. Длина их составляет ~ 40 мкм, диаметр – 4-5 мкм. Доминирующую роль в процессе кристаллизации наноматериалов, по-видимому, играло образование на поверхности золота пленки с последующим переходом к более гибким структурам в виде нанотрубок. Интерпретация полученных данных о химизме углеродистых наноматериалов приводит к выводу, что в строении пленки принимают участие углерод, кислород, сера, хлор и натрий. По мере удаления от минеральной матрицы состав нанотрубки становится практически полностью углеродистым (графитовым). При этом роль кислорода и серы незначительна. Данный факт является, пожалуй, одним из первых подтверждений наличия фуллереновых нанотрубок в природных соединениях.

Сравнение изученных природных и синтезированных нами ранее углеродных нанотрубок выявляет почти полное их внешнее и внутреннее сходство. Представляется, что реконструкция условий формирования природных углеродных нанообъектов имеет важное прикладное значение для синтеза различных наноструктур в лабораторных и промышленных условиях. Следует отметить, что разработка методов производства углеродных нанотрубок является одним из ведущих направлений в химии наноматериалов. Осознание особенностей форм нахождения и размерности выделений золота и углерода, а также сущности их поведения при различных взаимодействиях дает основу для понимания процессов формирования графитовых трубок и синтеза новых форм наноразмерных углеродных материалов.

Первая находка карбоната в пробах лунного грунта

*Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А., Магазина Л.О.,
Ашихмина Н.А., Копорулина Е.В., Горностаева Т.А.
ИГЕМ РАН, Москва, e-mail: avm@igem.ru*

При исследовании пробы лунного реголита доставленного на Землю АС "Луна-24" на сколе крупной силикатной частицы, в состав которой, помимо кремния, входят магний, кальций и железо, удалось зафиксировать нарастающую на него микронную частицу. Рентгеновский спектр, полученный от этой частицы, содержал как пики элементов силикатной матрицы, так и набор интенсивных пиков легких лантаноидов. Удалось выполнить количественный элементный анализ этой частицы в режиме нормировки к 100%. С учетом влияния матрицы данные об элементном составе пересчитываются на следующую эмпирическую формулу отвечающую бастнезиту:



На Земле бастнезит-(Ce) является самым распространенным фторкарбонатом REE. В качестве акцессорного минерала он встречается в разнообразных магматических и метаморфических породах кислого и среднего состава. Однако в значительных количествах вплоть до породообразующих бастнезит известен только в поздних карбонатитах доломит-анкерит-хлоритовой фации. С карбонатитами такого типа связаны крупнейшие на земле месторождения LREE Баян-Обо и Маунтин-Пасс. Карбонатитовое Fe-Sr-P-LREE месторождение Мушугай Худук (Ю-В Монголия) генетически связано с щелочными базальтоидами. Именно здесь встречены трубки взрыва выполненные своеобразными апатит-целестин-ангидрит-магнетитовыми породами магматического происхождения.

На Луне бастнезит отмечается впервые. Исходя из его ассоциации с минералами группы пироклора, фторапатитом, флюоритом, баритом и ангидритом есть все основания предполагать его магматическое происхождение.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-05-65215 и программы ОНЗ-9.

Микрорентгеноспектральные исследования диффузионных процессов в защитных покрытиях лопаток газовых турбин

*Мошников Ар.В., Крюков И.И., Рыбников А.И.
ОАО «НПО ЦКТИ», Санкт-Петербург, e-mail: rybnicov@online.ru*

Одним из наиболее информативных аналитических методов исследования диффузионных процессов и кинетики гетерофазных реакций при формировании и эксплуатации многокомпонентных металлических сплавов и многослойных покрытий лопаток газовых турбин является микрорентгеноспектральный анализ (МРСА).

Современные защитные покрытия являются сложными объектами (многокомпонентность, многослойность, гетерофазность, пористость и т.п.), что обуславливает невозможность использования стандартных процедур расчета состава без коррекции исходных экспериментальных данных. При этом природа эффектов, изменяющих экспериментально наблюдаемую интенсивность характеристического рентгеновского излучения, может быть весьма разнообразна (химический сдвиг, дальнедействующие эффекты гетерогенного фона, эффекты наложения характеристического рентгеновского излучения аналитических линий, эффекты наложения электронного заряда, стимулированное изменение состава под действием электронного заряда и т.д.).

Стандартные процедуры расчета химического состава при использовании энергодисперсионных детекторов могут приводить к ошибочным результатам при игнорировании спецэффектов, возникающих в гетерогенных материалах. Поэтому для регистрации характеристического рентгеновского излучения - при решении практических задач методом МРСА, требующих высокой точности и чувствительности - предпочтительнее использовать кристаллы – анализаторы.

Для определения изменения состава на диффузионно малых уровнях концентрации элементов в металлических сплавах и многослойных покрытиях наиболее актуально учитывать дальнедействующие эффекты гетерогенного фона и эффекты наложения характеристического рентгеновского излучения различных элементов.

Дальнедействующий эффект гетерогенного фона является причиной «обнаружения» продифундировавшего элемента из близлежащего слоя при физическом отсутствии последнего в анализируемой области. Этот эффект возникает при возбуждении характеристического рентгеновского излучения атомов элементов, не находящихся в анализируемой области, флуоресцентным путем под влиянием характеристического рентгеновского излучения элементов, возбуждаемых электронным пучком в анализируемой области.

Также необходимо учитывать при количественном анализе и эффект, который возникает при наложении на аналитическую линию исследуемого элемента более коротковолновых излучений от других элементов в более высоких порядках отражения. В литературе по МРСА, как правило, приводятся сведения о наиболее интенсивных аналитических линиях. Кроме энергетических значений всех аналитических линий элементов необходимо учитывать и распределение интенсивности по этим линиям.

Рентгеновские спектры М-серии W и химическая связь в вольфрамовых бронзах

Муханова А.А., Куприянова Т.А., Редькин А.Ф.*

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка,

e-mail: mukhanova@iem.ac.ru

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, г. Москва*

Форма нахождения атома, испускающего рентгеновское излучение, влияет на энергетическое положение, форму и интенсивность эмиссионных линий, обусловленных электронным переходом с участием внешней электронной оболочки. Форма нахождения атома в каком-либо соединении включает в себя следующие параметры: степень окисления или валентность данного атома; длина связи между атомом определяемого элемента и атомами ближайшего окружения; геометрия окружения этого атома другими атомами (координационное число).

Начиная с 30-х г. прошлого века до сегодняшних дней опубликовано большое количество работ по определению формы нахождения элементов от O до U с использованием эмиссионных рентгеновских спектров [1]. В основном работы были посвящены изучению тонкой структуры краев поглощения или «химическому сдвигу» наиболее ярких линий К- или L-серий рентгеновских спектров элементов. Например, для окислов вольфрама были зарегистрированы смещения $WK\alpha_1$ линии, исследованы $L\beta_5$, γ_6 линии и L-края поглощения вольфрама в WS_2 и WO_3 и т.п. [1].

В работе исследованы рентгеновские спектры М-серии вольфрама, полученные с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega II XMU с волновым спектрометром (INCA, Oxford Instrument), в металлическом W, окислах вольфрама и вольфрамовых бронзах.

Для нахождения зависимости между длиной химической связи, степени окисления вольфрама в анализируемых соединениях и полученными эмиссионными рентгеновскими спектрами, использовали подход, впервые предложенный для микрозондового анализа [2], а затем успешно примененный в рентгенофлуоресцентном методе анализа [3]. Сущность данного подхода заключается в том, что в качестве аналитического сигнала для определения формы нахождения вольфрама использовали отношения интегральных интенсивностей (ИИ) двух линий характеристического рентгеновского эмиссионного спектра. Первая из них (WM_3-O_1) соответствует электронному переходу с участием внешней электронной оболочки и, соответственно, испытывает влияние со стороны ближнего окружения атома вольфрама. ИИ этой линии также зависит и от содержания вольфрама в анализируемой фазе. Вторая линия $WM\gamma$ обусловлена электронным переходом между внутренними оболочками. Ее ИИ зависит только от содержания вольфрама в анализируемой фазе. Таким образом, используя отношение ИИ последней эмиссионной линии вольфрама WM_3-O_1 к ИИ $WM\gamma$ линии, получаем аналитический сигнал, зависящий только от влияния ближнего окружения атома вольфрама.

1. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. - Киев, Наукова думка, 1981.

2. Овсянникова И.А., Куприянова Т.А., Гольденберг Г.И. Определение валентного состояния и координации атомов по последней эмиссионной линии рентгеновского спектра. // Зав.лаб. 1987. Т.53, № 6. С. 45- 47.

3. Куприянова Т.А., Филиппов М.Н., Лямина О.И. Исследование влияния химической связи на интегральную интенсивность линий эмиссионного рентгеновского спектра мышьяка. / Журнал структурной химии. 2003. Т.44. №3. С.460-471.

Количественный локальный рентгеноспектральный анализ рельефных образцов

*Натансон П.К., Кононкова Н.Н., Филиппов М.Н., Шур Е.А.
ГЕОХИ РАН, Москва, e-mail: natansonpavel@gmail.com*

Исследования химического состава включений на поверхности рельефных образцов методом рентгеноспектрального локального анализа чрезвычайно затруднены. Это связано, в первую очередь, с большими методическими трудностями при их реализации. В работе рассмотрены особенности локального анализа рельефных образцов, в частности, эффекты, возникающие при измерении интенсивности рентгеновского излучения, генерируемого в массивном образце со сложной поверхностью, на примере, изучения элементного состава неметаллических включений в фокусах изломов рельсов. Рассмотрена специфика подготовки рельефных образцов: снятия реплик, ультразвукового диспергирования, углеродного напыления.

Для построения градуировочной характеристики учета влияния шероховатости поверхности образца на точность рутинного анализа в докладе предложено использовать образцы сравнения химического состава неметаллических включений в рельсовых сталях с различными величинами шероховатости поверхности. Для выполнения измерений параметров шероховатости поверхности при помощи приборов профильного метода использована методика по ГОСТ 2789–73 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики». Рассмотрены вопросы подготовки адекватных по шероховатости и составу образцов сравнения «поверхности-состава».

Определение методом РСМА форм нахождения серебра и золота в литохимических потоках рассеяния

Павлова Л.А., Кравцова Р.Г.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: pavpla@igc.irk.ru

Дополнительным критерием оценки перспектив геохимических аномалий является изучение в них форм нахождения элементов – индикаторов оруденения. Такие исследования ранее проводились в рудах и эндогенных геохимических полях золото-серебряных месторождений. В отношении экзогенных геохимических полей (в нашем случае аномалий, выявленных по литохимическим потокам рассеяния) такая работа выполняется впервые. Исследования начаты с изучения форм нахождения в аллювиальных отложениях литохимических потоков рассеяния главных для этого типа минерализации элементов – Au и Ag.

Опыт изучения вещественного состава руд и связанных с ними эндогенных геохимических полей эпитермальных золото-серебряных месторождений показал, что таким дополнительным критерием являются формы нахождения элементов-индикаторов оруденения. Эффективное решение подобного типа задач напрямую связано с определением химического состава вещества в микронных включениях, которое может быть успешно выполнено методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА), позволяющим определять состав из 10^{-13} г вещества.

Материалом для исследования служили образцы зерен (монтированные полированные аншлифы), отобранные из рыхлых отложений литохимических потоков рассеяния (фракция < 0.25 мм, обогащенная рудными минералами, т.н. «тяжелая фракция»). Изучение которых проводили на микроанализаторах Superprobe-733 и JXA8200 (JEOL Ltd, Япония) с помощью волновых и энергодисперсионных спектрометров (ЭДС).

Форму и вид включений определяли в режимах растрового электронного микроскопа в обратно рассеянных и вторичных электронах, рентгеновских лучах. Определение состава проводили по разработанной методике. Наличие и распределение элементов изучали с помощью ЭДС Sahara-Avalon8000 фирмы Princeton Gamma-Tech Ltd и EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония). Химический состав найденных включений определяли, управляя съемкой и пересчитывая регистрируемые относительные интенсивности в концентрации с помощью расчетно-управляющей программы MARshell32, адаптированной в программное обеспечение прибора JXA-733.

Установлено, формы нахождения Au и Ag в рыхлых отложениях литохимических потоков рассеяния теснейшим образом связаны с особенностями состава первичных руд и формами нахождения в них этих элементов. Единичные определения Au зарегистрированы в разрушенных зернах аргента (акантита) и пирита, в гидроокислах Fe и Mn, а также в разложившихся соединениях серебра, от которых в течение некоторого времени регистрируется рентгеновское излучение золота. Микроминеральный и элементный состав золото- и серебросодержащих образцов отобранных из рыхлых отложений водотоков, дренирующих месторождение, в достаточной степени отражает особенности вещественного состава изученных зон. При определении рудно-формационной принадлежности выявленных геохимических аномалий и, как следствие, оценке их промышленной значимости, формы нахождения элементов, в первую очередь Au и Ag, являются достаточно эффективным критерием. Этот критерий может применяться на всех стадиях поисковых работ, в первую очередь, на территориях зон криолитогенеза, начиная с регионального прогноза на слабо изученных площадях, до детальных исследований на уже известных рудных объектах.

Особенности РСМА остаточных и закаленных стекол расплавных включений из онгонитов массива Ары-Булак

*Павлова Л.А., Перетяжко И.С., *Карманов Н.С., Савина Е.А.*

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: pavpla@igc.irk.ru

**Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ*

Изучение расплавных включений (РВ) в минералах горных пород дает многое для понимания особенностей магматических процессов. Многие параметры минералообразования могут быть получены при исследовании свойств РВ. В процессе изучения условий образования онгонитов (субвулканических аналогов редкометалльных литий-фтористых гранитов) массива Ары-Булак было установлено, что многочисленные РВ размером 15-300 мкм в порфириновых вкрапленниках кварца содержат частично раскристаллизованное оста-точное алюмосиликатное стекло с высокими концентрациями H_2O , F, а иногда и Cs. В не-скольких РВ обнаружены стекла фторидных расплавов - фторидно-кальциевого, фторидно-магниевого и натрий-алюмо-фторидного. Определение состава этих РВ потребовало разработки специальной методики РСМА.

Из дробленого образца онгонитов отобрали под бинокулярным микроскопом несколько десятков зерен кварца, содержащих многочисленные РВ, распложенные как равномерно в их объеме, так и по зонам роста или трещинным зонам. Включения выводили на поверхность шлифовкой на порошках и алмазных пастах разной зернистости. Измерения проводили на микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd, Япония) и электронном микроскопе LEO-1430VP (LEO Microscope Ltd, Германия). В режиме растрового электронного микроскопа в обратно рассеянных и вторичных электронах исследовали форму и вид включений, а в рентгеновских лучах – распределение элементов по поверхности. Все эти измерения проводили с помощью энергодисперсионных спектрометров INCAEnergy300 (Oxford Instruments Analytical Ltd, Англия) на электронном микроскопе и Sahara-Avalon8000 (Princeton Gamma-Tech Ltd, Англия) на микроанализаторе. Устойчивость исследуемых образцов при проведении измерений изучали графически по зависимости интенсивности рентгеновского излучения от времени бомбардировки образца электронами. Выбраны оптимальные условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала. Химический состав определяли с помощью энергодисперсионных (по программам, поставляемым фирмами-производителями спектрометров) и волновых спектрометров. При количественных определениях химического состава измерения и пересчет регистрируемых интенсивностей в концентрации выполняли по программе MARshell32 [1], адаптированной для микроанализатора Superprobe-733. Матричные эффекты учитывали PAF методом. Коэффициенты поглощения рассчитывали по формулам Маренкова.

Оценка метрологических характеристик предлагаемой методики РСМА показала, что получаемые с ее помощью результаты соответствуют II категории анализов или категории анализов прикладной геохимии. Относительные стандартные отклонения для определяемых элементов составили от 0.03% до 0.74%, что ниже допустимых значений. Доверительные интервалы для среднего значения при 95% статистической достоверности равны от 0.018 до 0.534 %. Пределы обнаружения элементов от 0.065 до 0.217 % масс.

1. Канакин С.В., Карманов Н.С. Архитектура и основные возможности программного комплекса MARshell32 // Тез. докл. V Российской конф. по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск. – 2006. – С. 48.

Рентгеноспектральные исследования бентосных организмов озера Байкал

*Парадина¹ Л.Ф., Павлова² Л.А., Чупарина² Е.В., Рожкова¹ Н.А., Механикова¹ И.В.,
Сутурин¹ А.Н., Никулина¹ И.Г.*

1 Лимнологический институт СО РАН, ул. Улан-Баторская, 3, 664033, Иркутск

2 Институт геохимии СО РАН, Фаворского, 1А, 664033, Иркутск

e-mail: paradina@lin.irk.ru

Байкальские беспозвоночные животные составляют важный элемент зообентоса прибрежной зоны озера и широко используются в качестве объектов контроля состояния водной экосистемы. Для исследования состава гидробионтов использованы методы рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА). Образцы горных пород вместе с прикрепленными к ним губками и ручейниками, а также амфиподы отобраны на каменистой литорали (Южный Байкал, мыс Березовый) с нескольких глубин, в разные сезоны года.

Методом РСМА изучены: контакт губки и каменного субстрата, биологическое выветривание минералов, захваченных губкой, элементный состав скелета, клеток губки и её симбионтов (зеленые микроводоросли *Chlorella*, бактерии), распределение элементов в кутикуле и внутренних органах амфипод. Исследования выполняли на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd), оборудованном волновыми спектрометрами с кристаллами-анализаторами TAP, LiF, PET и энергодисперсионным спектрометром Sahara (Princeton Gamma-Tech Ltd). Матричные эффекты при количественном РСМА учитывали PAP методом, измеряя и исправляя измеренные величины относительных интенсивностей с помощью управляющей программы MARCHELL, встроенной в операционную систему прибора. Относительные стандартные отклонения для всех проанализированных образцов изменялись в пределах (%): Na₂O – 0,31÷2,91; MgO – 0,43÷1,75; Al₂O₃ – 0,29÷2,41; SiO₂ – 0,12÷2,31; K₂O – 0,44÷2,01; CaO – 0,37÷1,92; TiO₂ – 0,85÷2,17; Cr₂O₃ – 0,70÷2,26; MnO – 0,73÷2,61 и FeO – 0,44÷2,81.

Чтобы установить зависит ли элементный состав бентосных организмов от видовой принадлежности, среды обитания, возраста и стадии развития животного, использован рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Анализ проводили на спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker (рентгеновская трубка с родиевым анодом). Излучатели изготавливали прессованием смеси 0,2 г образца с 0,8 г целлюлозы на подложке из борной кислоты. Со определяли способами внешнего стандарта и стандарта фона, а также с помощью уравнений держание элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba регрессии. Градуировочные графики строили, используя государственные стандартные образцы состава природных сред. Относительные стандартные отклонения для биогенных элементов не превышали 0,08, а для микроэлементов - 0,30.

На основе полученных данных прослежен характер накопления химических элементов в зависимости от биологических особенностей разных групп организмов и геохимического состава среды обитания. Полученные данные имеют первостепенное значение для изучения биогеохимических циклов в экосистеме озера и могут быть использованы при мониторинге.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 24.2.4 (руководитель О. А. Тимошкин).

U-Pb-Th датирование монацитов из метапелитовых гранулитов Воронежского кристаллического массива по результатам рентгеноспектрального микроанализа

*Пилюгин С. М., *Муханова А.А.*

Воронежский государственный университет, геологический факультет, кафедра полезных ископаемых и недропользования, г. Воронеж, e-mail: geoscience@narod.ru

**Институт экспериментальной минералогии РАН г. Черноголовка*

Монациты (фосфаты TR) являются хорошо зарекомендовавшими себя геохронологическими сенсорами. Методика определения возраста по химическим составам монацитов основана на содержании в них Th–U–Pb и радиогенном характере свинца. В многочисленных экспериментальных и практических работах (например, Suzuki, Adachi, Tanaka, 1991; Montel, 1996), приводится теоретическое (математическое) обоснование метода.

Монациты из метаморфических пород (метапелитовых гранулитов) Курско-Бесединского блока (КББ) Воронежского кристаллического массива (ВКМ) представлены зональными, изометричными, реже неправильной формы, зернами размером от 10 до 50 мкм. Зональность в монацитах обусловлена главным образом различным содержанием Th – U – Pb в пределах каждой из зон (Рис.1).

Анализ зональных зерен монацитов был выполнен с помощью энергодисперсионной приставки INCA 250 (ИЭМ РАН, ВГУ) при ускоряющем напряжении - 20 кВ и времени набора спектра - 70 с. Состав зон следующий: 1) участки «нормального» монацита (ThO₂-6,15 % масс.; PbO-1,46 %масс.; UO₂-0,67%масс.) 2) участки монацита с высокими содержаниями Si и Th (ThO₂-18,62 % масс.; PbO-2,59 % масс., SiO₂- 4,25.% масс.) 3) Участки монацита с высокими содержаниями Ca, Sr, Th, Si (ThO₂-25,22 % масс.; PbO-1,77 % масс., CaO- 8,35 % масс.). Контрольные измерения содержания Th–U–Pb проводились на волновом спектрометре INCA Wave (ИЭМ РАН) (15 кВ, 50нА, 5-10мкм, время набора для Pb и U -500с., для Th -300с.).

Выделенные зоны в монацитах были продатированы: 1) изохронна «нормального» монацита – 3414 ± 22 млн. лет; 2) изохронна хаттонитсодержащего монацита – 3181 ± 27 млн. лет; 3) изохронна чералитсодержащего монацита – 1339 ± 35 млн. лет. Мезоархейский возраст «нормального» и хаттонитсодержащего монацита подтверждается геохронологическими данными (Артеменко, 2006) для метаморфических пород КББ (3277 ± 33 млн. лет). Образование чералитсодержащих участков монацита вероятно связано с тектоно-термальной и флюидной активизацией в регионе на рубеже 1, 3-1, 4 млрд. лет.

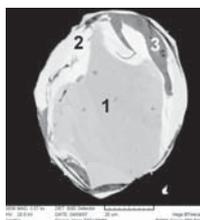


Рис.1 Зональный монацит

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 04-05-64585, 04-05-65109, 07-05-00292, 07-05-00891, 06-05-64088

Влияние элементного состава на структуру и свойства покрытий Ti-B-Si-N и Ti-B-Al-N

*Пинжин Ю.П., Кортаев А.Д., Овчинников С.В., Мошков В.Ю., Искусных Н.А.
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томский государственный университет, Томск
e-mail: pinzhin@phys.tsu.ru*

Одним из методов модификации покрытия и перевод его в разряд сверхтвердых нанокompозитных, является легирование основного покрытия другим элементом, имеющим низкую растворимость в нем. Это можно реализовать, осаждая на подложку несколько элементов одновременно. При низкой растворимости одного из компонентов и его достаточной диффузионной подвижности в процессе роста покрытия следует ожидать расслоение состава с выходом одного из компонентов на границы зерен. Возникающая зернограничная сегрегация ограничивает рост зерна и, таким образом, приводит к формированию нанокристаллических покрытий.

Свойства нанокompозитов, такие как сверхтвердость, увеличенная вязкость или низкий коэффициент трения, могут контролироваться выбором элементов, формирующих покрытие.

В настоящей работе методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа исследованы особенности тонкой структуры покрытий Ti-Si-B-N и Ti-B-Al-N с различным содержанием легирующих элементов.

Обнаружено, что в условиях низкотемпературного ($T=200^{\circ}\text{C}$) нанесения покрытий формируется двухуровневая зеренная структура с фрагментацией зерен размером 0.1-0.2 мкм на субзерна размером 15-20 нм и наличием текстуры. Увеличение содержания легирующих элементов приводит к смене механизма роста покрытия. В результате формируются бестектурные покрытия с размером зерна кристаллической фазы менее 15 нм.

Для определения содержания легирующих элементов, а так же неконтролируемых примесей (C, O), влияющих на прочностные свойства, применяли метод рентгеноспектрального анализа. Определены условия получения достоверных данных по составу для тонких покрытий безэталонным методом с учетом ZAF поправок.

Определение концентрационного профиля в полупроводниковых структурах по данным рентгеноспектрального микроанализа с применением моделирования методом Монте-Карло

*Т.Б.Попова, Е.Ю. Флегонтова, Л.А.Бакалейников, М.В.Заморянская
ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, С.Петербург, Россия*

При разработке различных технологических процессов (имплантация, диффузия, эпитаксия) возникает необходимость определения концентрационного профиля в тонких слоях. Одним из наиболее перспективных неразрушающих методов анализа для решения этих задач является рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). В этом методе толщина анализируемого слоя зависит от энергии электронного зонда и может варьироваться от 50 нм до нескольких микрон. Предлагаемая нами методика основана на вариации энергии электронного зонда с последующей математической обработкой результатов измерений, что позволяет определять распределение концентраций элементов по глубине.

При математической обработке экспериментальные зависимости относительной интенсивности рентгеновского излучения от энергии электронов сопоставлялись с расчетами для модельных распределений концентрации. При расчетах использовалось распределение плотности генерации рентгеновского излучения по глубине, полученное с помощью численного моделирования транспорта электронов методом Монте-Карло. В качестве модельных распределений рассматривались распределение Гаусса и ступенчатое распределение (постоянная концентрация внутри слоя с резкими границами). В случае тонких слоев, когда толщина слоя (5-10 нм) много меньше характерного размера области генерации рентгеновского излучения, распределение концентрации заменялось дельта-функцией.

Параметры модельных распределений (положение, величина максимума и дисперсия в случае распределения Гаусса, положение границ слоя и концентрация в слое в случае ступенчатого распределения, глубина залегания слоя и количество атомов на единицу площади в случае тонких слоев) находились из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей.

Измерения проводились на микроанализаторе “Сamebax” французской фирмы “Сameca”. Энергия электронного зонда изменялась от 2 до 15 кэВ с шагом 1 кэВ. Особое внимание уделялось достижению необходимой точности при измерениях с энергиями близкими к энергии возбуждения аналитических линий (увеличение тока зонда, времени счета, более точная оценка величины фона, выбор подходящих эталонов и т.д.)

Описываемая методика была применена для исследования образцов SiC после имплантации в них Al, с последующим отжигом и без него. Другая серия экспериментов была проведена для светодиодных структур с тонкими эпитаксиальными слоями AlGaN и InGaN, находящимися на некоторой глубине в GaN.

Найденные параметры распределения концентрации сопоставлялись с данными других исследований: катодolumинесценции, вторичной ионной масс-спектрографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Можно отметить хорошее согласование результатов анализа, полученных разными методами.

Связь разрешающей способности рентгеновских спектрометров с некоторыми метрологическими характеристиками [1]

Романенко И.М.

ИЭМРАН, 142432 Черноголовка, Московская область, e-mail: igor@iem.ac.ru

Аналитический сигнал (y) $y = y_0 - y_b$ (y_0 – общая величина сигнала на аналитической линии; y_b – величина фонового сигнала на аналитической линии). Форма аналитического сигнала рентгеновской линии подчиняется нормальному распределению. Величина отношения аналитического сигнала к фоновому сигналу зависит от разрешающей способности спектрометра и должна подчиняться соотношению:

$$R_2/R_1 = \Gamma_1/\Gamma_2, \quad (1)$$

где R_2 и R_1 – отношения пик/фон на данной линии на двух разных типах спектрометров; Γ_1 и Γ_2 – полуширина данной линии на двух разных типах спектрометров;

$$R_1 = y_{01}/y_{b1}; \quad (2)$$

$$R_2 = y_{02}/y_{b2}. \quad (3)$$

При уменьшении полуширины линии Γ в n раз примерно во столько же раз должна увеличиться высота линии, и в то же время в n раз уменьшится зона фона под линией (то есть фон тоже должен уменьшиться в n раз), таким образом, в первом приближении, отношение пик фон должно увеличиться примерно в n^2 раз (и если $\Gamma_1 = \Gamma$, а $\Gamma_2 = \Gamma/n^2$), поскольку во столько же раз должна уменьшиться величина фоновой интенсивности). Соответственно, во столько же раз должно увеличиться отношение пик фон. Из (2) и (3):

$$R_1 = R = y_0/y_b; \quad (4)$$

$$R_2 = y_{02} \cdot n / (y_{b2}/n) = n^2 \cdot (y_{02}/y_{b2}). \quad (5)$$

Тогда $R_2 = R \cdot n^2$ и предел обнаружения должен улучшиться (снизиться) в n^2 раз. То есть при улучшении разрешающей способности спектрометра в n раз **предел обнаружения** ($C_{\min,p}$) должен улучшиться (снизиться) не в n раз [2], а в n^2 раз. Естественно, здесь используется допущение, что величина аппаратных шумов для современных приборов с цифровой, а не аналоговой электроникой минимальна. Тогда влияние полуширины аналитической линии на **коэффициент чувствительности** ($S = (y_2 - y_1)/(C_2 - C_1)$):

$$S = (y_2 - y_1)/(C_2 - C_1), \text{ или } S = \Delta y / \Delta C. \quad (6)$$

Очевидно, что чем больше величина S , тем меньшую разницу содержаний компонента можно определить.

1. Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества // ЖАХ.-Т.30.-№10.-1975.-С.2059-2063.

2. Романенко И.М. Расчет предела обнаружения в рентгеноспектральном анализе и его связь с отношением аналитического сигнала к фоновому.

// ЖАХ. 1986. т.41. вып.5. С.1177-1182.

Методика датирования минералов горных пород и руд с помощью рентгеноспектрального микроанализа

*Романенко И.М., Муханова А.А., Петров Д.Б., * Конюков А.Н.
Институт экспериментальной минералогии РАН г.Черноголовка,
e-mail: mukhanova@iem.ac.ru*

**Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН*

В последние годы в практике зарубежных геохронологических исследований стал широко применяться неизотопный метод определения возраста с помощью рентгеноспектрального микроанализа (т.н. СНИМЕ – химический изохронный метод [1]), который, однако, практически не известен в России. Метод исходит из двух предпосылок

1. Монацит не содержит обыкновенного свинца, т.е. весь свинец в минерале радиогенный, образованный за счет распада тория и урана.
2. Монацит не теряет радиогенный свинец на всем протяжении его жизни, т.е. Th-U-Pb система в минерале оставалась закрытой.

Если эти условия соблюдены, то можно вычислить возраст по отношению $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ (где в ThO_2^* входит и пересчитанная часть урана) исходя из измеренных содержаний этих элементов на электронном микроанализаторе. Содержание тория в монаците обычно превышает 1 масс.%, сложнее всего измеряются малые содержания свинца, но уже при возрасте минерала в 100 млн. лет удастся с достаточной точностью определить содержание свинца и, следовательно, рассчитать возраст минерала. При большом статистическом наборе данных, возможно, оценивать возраст с точностью не хуже 5 отн.%. Нами были исследованы метапелиты из двух комплексов гранитогнейсового ядра Большого Кавказа, различающихся по давлению. Предварительно было выполнено U-Pb датирование этих же образцов по монофракциям цирконов с помощью масс-спектрометра с ионным зондом SHRIMP II в ЦИИ ВСЕГЕИ. Был установлен большой диапазон возрастов детритовых цирконов [2], что затрудняет точное определение возраста метаморфизма в регионе. Методом рентгеноспектрального микроанализа было установлено, что монациты разных комплексов имеют близкие содержания как редкоземельных, так радиоактивных элементов. Рассчитанный возраст совпадает в пределах погрешности с изотопным возрастом новообразованных оболочек цирконов.

Рентгеноспектральный анализ монацитов выполняли на рентгеновском микроанализаторе JXA-8100 (JEOL, Япония) и растровом электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным и волновым спектрометрами INCA (Англия). Общий состав монацитов определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра, содержание тория, урана и свинца определяли на волновом спектрометре.

1. *Suzuki K., Adachi M., Tanaka T. Middle Precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe monazite study. // Sedimentary Geology, 1991, v.75, 141-147.*
2. *Сомин М.Л., Лепехина Е.Н., Конюков А.Н. О возрасте высокотемпературного гнейсового ядра Центрального Кавказа. // Доклады РАН. 2007. Т.414. №6. С.793–797.*

Комплексное исследование метеоритного вещества методами рентгеноспектрального анализа

Рощина И.А., Кононкова Н.Н.

*Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского РАН, Москва, e-mail: NNZOND@geokhi.ru*

Одно из важных направлений геохимических исследований – определение элементного состава вещества, установление его происхождения и разработка способов экспрессной диагностики. Нами предлагается поэтапное исследование неизвестных проб предполагаемо имеющих внеземное происхождение двумя вариантами рентгеноспектрального анализа: рентгенофлуоресцентным методом (на спектрометре AXIOS Advanced фирмы PANalytical B.V.) без специальной подготовки к анализу исследуемого образца, размером не более 50x50x40 мм. Этот метод применяется для оценки усредненного полного химического состава объекта и установления возможности его принадлежности к классу веществ, имеющих внеземное происхождение (в основном по Fe-Ni критерию). Дальнейшее уточнение типа метеоритного вещества проводится методом рентгеноспектрального микрозондового анализа (микроанализатор SX-100 фирмы Cameca). Тип вещества определяется по составу пироксен-оливин-плагиоклаз-стекло и их гетерогенности. Подготовка проб удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к образцам, направляемым на микрозондовые исследования. Минимальный размер исследуемых минеральных зерен 2-3 мкм.

Микрорентгеноспектральные исследования фазовых карбидных реакций в никелевых лопатках газовых турбин в процессе эксплуатации

Рыбников А.И., Крюков И.И., Мошников Ар.В.
ОАО «НПО ЦКТИ», Санкт-Петербург, e-mail: rybnicov@online.ru

Характерной особенностью жаропрочных сплавов на никелевой основе является пониженная прочность межзеренных прослоек при повышенной температуре по сравнению с областями внутри зерен. Соотношение прочности межзеренных границ и внутризеренных областей определяет уровень деформационной способности сплава, и оптимальные значения этого соотношения достигаются в результате термической обработки.

Известно, что жаропрочные сплавы на никелевой основе являются метастабильными и в процессе длительных выдержек и эксплуатационного старения в них происходят фазовые превращения, в частности, карбидные.

Закономерности формирования и изменения карбидного состава межзеренных прослоек в процессе проведения термической обработки и эксплуатационного старения в сплавах на никелевой основе ЭИ893, ЭИ698 и др. проводили методом рентгеноспектрального микроанализа на установке MS-46 фирмы “Камека” (Франция). Идентификация межзеренных выделений проводилась с помощью методики, основанной на определении коэффициентов контрастности η_A , представляющих собой отношение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения элемента А от фазы и матрицы. Фазы в исследованных сплавах разделяются на две группы:

$Z_{\text{Ф}} > Z_{\text{СПЛ}}$ (МС, M_6C , M_3B_2) и $Z_{\text{Ф}} < Z_{\text{СПЛ}}$ (γ' , $M_{23}C_6$, $Ti(C,N)$),
где $Z_{\text{Ф}}$ и $Z_{\text{СПЛ}}$ – соответственно средние атомные номера в фазе и в сплаве.

Фазы первой группы, имеющие вид темных пятен на изображениях в поглощенных электронах, имеют существенные различия соотношения коэффициентов контрастности для Ti, Cr и Si. Фазы второй группы, имеющие изображения в поглощенных электронах вид светлых пятен, различаются по значениям коэффициентов контрастности для Ti, Cr и Al. Это позволяет надежно проводить идентификацию межзеренных выделений с размерами 0,4 мкм и более.

Отличаясь по среднему атомному номеру, разные карбиды имеют отличия по химическому составу. Карбид МС - преимущественно на основе Ti (там также имеются Mo, W, но в меньшем количестве, чем в M_6C); $M_{23}C_6$ – преимущественно на основе Cr (там также имеются Mo, W, как в МС, но в меньшем количестве, чем в M_6C); M_6C - на основе Ni, Mo, W и $M_{12}C$ – также на основе Ni, Mo, W, но с более высоким отношением М/С.

Изменение механических свойств металла турбинных лопаток газоперекачивающих агрегатов из ЭИ893, ЭИ698 и других жаропрочных сплавов на никелевой основе в процессе проведения термической обработки и эксплуатационного старения объясняется не только развитием структурных изменений, заключающихся в дополнительном выделении и коалесценции упрочняющих фаз, но и протеканием карбидных реакций в межзеренных прослойках: $МС \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C \rightarrow M_{12}C$.

Исследование распределения примесных элементов (Ti, Cr, Ni, Ge) в синтетических форстеритах (Mg_2SiO_4), а также определение их стехиометричности методом электронно-зондового микроанализа

Сенин В.Г., Дудникова В.Б.

*Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского РАН, Москва, e-mail: NNZOND@geokhi.ru*

Выбраны оптимальные режимы определения титана, хрома, никеля и германия в синтетических форстеритах. Выяснена зависимость предела обнаружения этих элементов от ускоряющего напряжения электронов. Пределы обнаружения составляют (в масс.%): для титана – 0.020, для хрома – 0.009, для никеля – 0.003, для германия – 0.006.

При определении степени стехиометричности форстеритов сравнивались дисперсии определения основных элементов по F-критерию. Значимость расхождений средних значений содержания основных элементов в образцах и эталонах определяли по t-критерию. Отклонений от стехиометрического состава в синтезированных форстеритах не обнаружено.

Изучение фазового состава металлургического кремния методом РСМА

*Л. Ф. Суворова, Н. В. Немчинова**

*Институт геохимии А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского 1 А.
Иркутский государственный технический институт.

Производство металлургического кремния с пониженным содержанием примесей при руднотермической плавке важно для его использования в качестве базового материала для солнечных элементов.

Целью настоящего исследования явилось изучение фазового и элементного состава образцов рафинированного металлургического кремния с содержанием следующих примесей: Fe – 0.4, Al – 0.3, Ca – 0.4 мас. %, получаемого по традиционной технологии, для дальнейшей разработки методов снижения примесей в нем.

Изучение структуры, фазового состава кремния и химический анализ включений выполнены методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе «Superprobe-8200» (Jeol LTD, Япония), оснащенный рентгеновскими спектрометрами с волновой и энергетической дисперсией. Данные о химическом составе включений получены с использованием спектрометра с энергетической дисперсией при следующих условиях возбуждения и регистрации аналитического сигнала: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 2 нА, размер зонда 1 мкм, время набора импульсов 60 с. Для градуировки методики использовались стандартные образцы чистых элементов.

Методом РСМА в исследуемом образце обнаружены мелкие интерметаллические включения на основе кремния и железа размером 2-50 мкм. – силициды, располагающиеся на границах между зернами кремния. Большинство включений неоднородно по составу, что подтверждается полученными изображениями в обратно рассеянных электронах и рентгеновских лучах. В основном силициды состоят из кремния (25-40 мас. %), железа (10-40 мас.%) и алюминия (6-20 мас.%). Исследования позволили определить наличие в рафинированном кремнии следующих наиболее вероятных фаз: Al_5Fe_2 , $(Fe,Ti)Si(Al)$, $FeSi_2(Al)$, железо в них может замещаться ванадием и титаном.

Обнаружены редкие гетерогенные включения размером меньше 50 мкм состоящие из смеси $CaSiO_3$ и SiO_2 , SiC. $CaSiO_3$, SiO_2 -кристаболит. В металлургическом кремнии обнаружены крупные (до 300 мкм) гомогенные включения карбида кремния. В некоторых из них, железо может замещаться марганцем, ванадием, титаном. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа и микроскопических исследований.

С целью дальнейшей очистки из рафинированного кремния путем направленной кристаллизации в вакууме 10^{-2} атм. и температуре 1532-14520 получен мульти-кристаллический кремний. Его изучение под растровым микроскопом показало наличие очень тонких включений интерметаллидов по краям зерен чистого кремния. Эти включения мельче и встречаются реже, чем у металлургического кремния и имеют подобный состав: Si (40-47 мас.%), Fe (16-45 мас.%), Ti (1-18 мас.%) and Al (2-6 мас.%).

Очевидно, что для получения очень чистого мульти-кремния недостаточно одной кристаллизации.

Исследования поддержаны аналитической ведомственной целевой программой № РНП 2.1.1.2382 Министерства Образования и Науки РФ “Развитие научного потенциала Высшей школы (2006-2008) ”

Изучение минерального состава кимберлитов методом РСМА

*Суворова Л.Ф.,¹ Костровицкий С.И.,¹ Иванов А.С.,² Яковлев Д.А.¹
¹Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, Фаворского 1А,
e-mail: lsuvor@igc.irk.ru
²Ботуобинская ГРЭ АК «АЛРОСА», 678170, г. Мирный.*

Большое значение для оценки алмазности пород играет изучение состава минералов основной массы кимберлитов, которые подвержены серпентизации и содержат летучие компоненты. Целью настоящей работы является оценка возможности изучения минерального состава мелкозернистых кимберлитов с помощью ЕД спектрометров. ЕДС системы имеют преимущества по сравнению с ВД спектрометрами, т.к. обеспечивают идентификацию минерала в процессе набора спектра и не разрушают образцы. Основная масса кимберлитов представлена минералами: оливин, флогопит, карбонаты, шпинелиды, перовскит, апатит, сульфиды. Их специфической особенностью является гетерогенность, выраженная в зональности состава. Как правило, перовскиты, апатиты и карбонаты обогащены редкоземельными элементами. Сложность состава, гетерогенность, наложение линий редкоземельных элементов и отсутствие образцов сравнения подобного состава создают проблемы при анализе этих минералов.

ЕД спектрометр OXFORD LINK 300 (JXA-6800) с разрешением 133 эВ на линии $M\alpha$ К α использовался для определения их состава. Определения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе поглощенных электронов 10 нА, время накопления импульсов 100 с. ZAF метод использовался для коррекции аналитического сигнала на матричные эффекты.

Проведено сопоставление метрологических характеристик анализа образцов сравнения: оливина Ч-1, хромита 79/62, ильменита ГФ-55, хромистого пирропа С-153, проанализированных на ЭДС и на волновых спектрометрах (JXA-733 с программой MarShell). Точность полученных результатов оказалась сопоставимой. При анализе минералов более сложного состава, апатитов и перовскитов, обогащенных редкометалльными элементами, возникают сложности из-за неверной оценки уровня фона в программном обеспечении ЭДС. Возникает необходимость внимательно изучать и реконструировать спектр в каждом конкретном случае. При определении концентраций редкоземельных компонентов < 1% необходимо проверять наличие линий анализируемых элементов на волновых спектрометрах. Сопоставление результатов анализа этих минералов, полученных на LINK300, с результатами JXA-733 показало, что расхождения значений концентраций для макрокомпонентов не значимы. Возможность реконструировать спектр и использовать стандартные образцы состава из природных кимберлитов для градуировки методики обеспечивают определение концентрации макрокомпонентов с точностью, сравнимой с результатами на ВД спектрометрах.

В работе представлены метрологические характеристики разработанных методик. Приведены результаты их применения для определения минерального состава основной массы кимберлитов для большинства алмазных полей, расположенных в Якутской провинции. Создан банк аналитических данных, который помог авторам усовершенствовать минералогический метод поисков новых кимберлитовых трубок.

Точность метода распознавания образов по программе «РАНГ» в рентгеноспектральном анализе

Тронева Н.В.

г. Москва

Наша концепция одновременного планирования массовых научных и производственных рентгеноспектральных анализов всегда была главной для ученых-физиков М.А. Блохина и И.Б. Боровского. Аппаратура, кадры, теория спектров – вот обширный круг проблем и состояния вопросов, которые, будучи доцентами кафедры рентгеноструктурного анализа НИИ физики Физического факультета МГУ, эти ученые обобщили в совместной монографии 1939 года.

Еще в конце 19 века на основе теории вероятности и математико-статистических моделей были заложены механизмы теории распознавания образов [1] (кластер-анализ, классификация и т.д.). Основной принцип механизма теории – разложение матрицы неоднородных данных на однородные группы. Один из наглядных примеров – решение матрицы экспертных оценок. В настоящее время в повседневной жизни с помощью этой теории на базе быстродействующих компьютеров реализуется цифровое фотографирование, телевидение, телефонная связь.

Эффективность и надежность программ метода распознавания образов для рентгеноспектрального анализа (МСП, ФАКТ, РАНГ и др.) зависит от точности группирования на однородные группы в факторном пространстве по программе «РАНГ» [1] данных матрицы результатов полного полуколичественного или количественного рентгеноспектрального анализа (РСМА, РФА, РФЭС, ОЖЕ-ЭЗМА).

В настоящей работе предложен и проверен на оригинальных и литературных данных, полученных на автоматизированных рентгеноспектральных установках, способ оценки на виртуальной основе метрологических параметров программы «РАНГ».

Вариации каждого элемента неоднородной исходной матрицы производили с помощью генератора случайных чисел и трансформировали на диаграммах $\{X, Y\}$ и $\{W, Z\}$ в эллиптические дисперсии каждой из однородных групп точек. Точность оценивали с помощью гипотетических эталонов заданного состава, вводимых в исходную матрицу. Мерой точности служили интервальные оценки на факторных диаграммах. Значимость различия однородных групп проб и гипотетических эталонов оценивали по t-критерию. Эффективность программы «РАНГ» может быть существенно повышена за счет производительности после включения ее непосредственно в систему автоматизации рентгеноспектральной установки.

[1] *Налимов В. В.* Теория эксперимента. М. Наука. 1971г. 210 стр.

Исследование наплавов на рельсовую сталь методами электронно-зондового микроанализа

Шевцова С.И., Козаков А.Т.

*Южный федеральный университет, НИИ физики,
г. Ростов-на-Дону, e-mail: shevtsov@ip.rsu.ru*

В работе представлены исследования наплавов на рельсовую сталь, нанесенные методом индукционного нагрева с целью улучшения характеристик износостойкости и прочности поверхностного слоя.

Исходный материал наплавки представлял собой порошковую смесь металлов (Fe, Cr, Mn, Ni, Mo, W, Cu, Co, W) в различных сочетаниях и долях с флюсом и жидким стеклом.

Предметом изучения были фактический объемный элементный состав наплавки и его корреляция с ожидаемым, распределение элементов по глубине и поверхности наплавов, фазовый состав. Исследовался также механизм переноса в процессе износа трением пары наплавка-рельсовая сталь. На поверхности и в приповерхностных слоях на глубинах до нескольких микрон наблюдается изменение структуры и состава наплавки.

В работе представлены изображения, полученные на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе, различных участков наплавов, в том числе в рентгеновском излучении, и результаты количественного и полуколичественного анализа различных наплавов.

Особое место в работе занимает изучение причин трещинообразования, обусловленных в том числе посторонними неметаллическими включениями. Представлены аналогичные результаты электронно-зондовых исследований разрушений металла, относящиеся к другим объектам (газопровод высокого давления, разрушение в процессе трения).

Электронно-зондовое исследование пористых материалов

*Шевцова С.И., Козаков А.Т., Смотряков В.Г., Еремкин В.В.,
Алешин В.А. Южный федеральный университет, НИИ физики,
г. Ростов-на-Дону, e-mail: shevtsov@ip.rsu.ru*

В работе представлены результаты исследования высокопористых материалов (пьезоэлектрическая керамика и электроды, создаваемые с помощью порошковой металлургии) в растровом электронном микроскопе-микроанализаторе. Исследован ряд керамик с вариацией пористости от 30 % до 80% и с порами заданной формой и размерами, а также электроды с бипористой структурой (с двумя типами пор с резко отличающимися средними размерами) и пористостью ~ 50 %.

В работе уделяется внимание подготовке высокопористых материалов к исследованию и методам заполнения пор различными составами.

Традиционными методами изучения микроструктуры материалов, в том числе и пористых, является оптическая и электронная микроскопия с трудоемкими и длительными измерениями линейных размеров структур. В нашем подходе основой изучения микроструктуры является локальный аналитический сигнал – характеристическое рентгеновское излучение элементов объекта. Использование для получения характеристик микроструктуры выборки интенсивностей линий элементов рентгеновского излучения, упрощает обработку, так как имеет место цифровое представление результатов эксперимента без дополнительных измерений или преобразований видеоизображений.

Выборка из локальных аналитических сигналов может быть получена в случайных точках поверхности образца или сканированием с заданным шагом. Оптимальным с нашей точки зрения и по информативности и по скорости получения экспериментального результата является набор случайных отрезков. Дополнительную информацию об объекте может дать регистрация нескольких аналитических сигналов (многоэлементный состав объекта и наличие нескольких каналов регистрации). Информативны как одиночный набор аналитического сигнала, так и их суммы.

В работе подробно представлены обоснования и методы обработки локального аналитического сигнала для получения таких характеристик материалов как пористость, размеры пор, площади удельной поверхности, химической однородности.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ
НОВЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ
МАТЕРИАЛОВ

Терморентгенографический фазовый анализ чётных n-алканов

Александров Б.Л.,¹ Александрова Э.А.¹, Хадисова Ж.Т.², Мусаева Б.В.², Родченко М.Б.¹

¹Кубанский государственный аграрный университет, e-mail: alex2e@yandex.ru,

²Грозненский нефтяной институт

Терморентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Дрон-2.0. Плоский препарат готовился на стекле прессованием (тонкий слой спиртовой кашицы парафинового образца разравнивали и прессовали стеклянной пластинкой); при этом поверхность образца совмещалась с плоскостью фокусировки. Образец и счётчик вращались автоматически в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси гониометра с соотношением скоростей ν (счётчика) = 2ν (образца). При этом счётчик измерял интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения. Показания счётчика регистрировались на диаграммной ленте, которая двигалась синхронно с вращением счётчика. В результате на ленте фиксировалась дифрактограмма (кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения). Типичная дифрактограмма представляла собой серию пиков над плавной линией фона. Каждый пик – отражение n-го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием $d, \text{Å}$. Положение пика измеряли углом отражения $2\Theta^\circ$, а интенсивность – его площадью. Интенсивность самого яркого пика принимали за 100, интенсивность остальных пиков оценивали в долях от него, т.е. измеряли относительную интенсивность. Идентификацию проводили по набору межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов. Для устранения систематических ошибок при измерении углов отражения съёмку вели с внутренним стандартом – германием; для эталонирования малоугловой области съёмки использовали бифталат калия. С помощью германия и бифталата калия эталонировался n-C₂₃H₄₈, который в дальнейшем использовался для эталонирования малоугловой области $2\Theta^\circ$ других изученных нами n-алканов. Для повышения точности и надёжности определения фазовых триклинно-гексагонального (Т→Н) и ромбическо-гексагонального (R→Н) переходов использовалось построение температурных графических зависимостей: $a_n, b_n, a_R/\sqrt{3} = f(T)$. При этом за температуру R→Н-перехода принималась $T_{R\rightarrow H}$, при которой $a_n = b_n = a_R/\sqrt{3}$, а температурой Т→Н-перехода считалась $T_{T\rightarrow H}$, при которой обеспечивалось равенство: $a_n = b_n = \sqrt{(2a_T)^2 - v_T^2} / \sqrt{3}$. Средняя чувствительность рентгенографического метода к содержанию фазы в образце составляла доли процентов. Исходными данными для индуцирования дифрактограмм четных n-алканов служили параметры триклинной элементарной ячейки n-C₁₈H₃₈, и проэталонированный на основе этих данных используемый в работе образец n-C₁₈H₃₈ высокой степени чистоты. Дифракционная съёмка осуществлялась при следующем режиме: скорость движения счётчика 0,017-0,033 град/с и диаграммной ленты - 0,037 м/с; шкалы скоростей счёта импульсов 400 и 1000 имп/с, размер щелей 1,05; 0,5 и $0,5 \cdot 10^{-3}$ м, интервал съёмки $2\Theta = 1 \div 80^\circ$. Вращательный механизм фазовых превращений является единым для нечётных и чётных n-алканов и позволяет объяснить впервые установленный трёхфазный Т→R→Н переход чётных n-алканов с $n_c = 22, 24$ и 28. К перестройке Т-ячейки в ромбическую может привести взаимный разворот одного ряда молекул относительно другого на 90° . Количественная модель R→Н превращения показывает, что при полном вращении цепочек как единого целого параметр v увеличивается на $0,1 \text{ Å}$, а параметр a соответственно на $1,35 \text{ Å}$.

Рентгенографическое исследование фазового состояния нечётных n-алканов

Александрова Э.А.¹, Александров Б.Л.¹ Хадисова Ж.Т.², Мусаева Б.В.², Родченко М.Б.¹

¹Кубанский государственный аграрный университет, e-mail: alex2e@yandex.ru,

²Грозненский нефтяной институт

Исследованиям структуры кристаллов n-алканов с привлечением спектроскопических, термических, рентгенографических, рефрактометрических методов посвящены работы известных исследователей Мюллера, Китайгородского А.И., Мнюха Ю.В., Тейлора, Шерера, Вайнштейна В.К. В последние годы кроме классической модели вращательного механизма ромбического-гексагонального превращения Мюллера предложен новый подход к рассмотрению этого перехода с позиций конформационной теории Маронселли. По Мюллеру, различие высоко- и низкотемпературных модификаций n-алканов сводится к разной степени вращательных пульсаций и ориентационной упорядоченности их вдоль продольных осей. В рамках конформационной теории Маронселли учитываются конформационные дефекты кристаллов за счет присутствия твердых фаз различного характера и концентрации нетрансоидных или «непланарных» конформеров.

Для исследования механизма полиморфных превращений n-алканов в твёрдом состоянии применялся терморентгенографический фазовый анализ. Работа проводилась на кафедре кристаллографии Ленинградского госуниверситета совместно с Филатовым С.К. и Котельниковой Е.Н. Использовались дифрактометры ДРОН-1, ДРОН-2 и ДРОН-3, оснащенные высокотемпературной приставкой КРВ-1100. Съёмка велась по схеме Брегга-Брентано в расходящемся пучке рентгеновских лучей $Co_{K\alpha}$ и $Cu_{K\alpha}$ - излучения. Дифракционные пики, характерные для ромбической ячейки, имеют индексы hkl : 001, 110 и 200, для гексагональной - 001, 100 и в случае триклинной - 001, 011, 012, 100, 101, 102 и 111. С использованием уравнения Брегга-Вульфа для различных сингоний рассчитывались параметры кристаллических ячеек **a**, **b** и **c**. Расчёт осуществлялся на ЭВМ-6000. Положение дифракционных пиков 001 (базальных рефлексов) характеризует параметр **c** кристаллической решетки n-алкана, т.е. длину его алифатической цепи. По количеству и относительной интенсивности этих базальных рефлексов судили об одномерной упорядоченности структуры в направлении оси **c**. Этап ромбическо-гексагонального (R→H) превращения фиксировался по переходу рефлексов hkl : 110, 200 в hkl : 100. Степень совершенства гексагональной фазы парафинов с повышением температуры для одного и того же исследуемого образца оценивалась по величине полуширины рефлекса 100, измеренной на половине высоты пика в м.

Терморентгенографический анализ показал, что R→H переходу n-алканов предшествует непрерывный процесс термических деформаций кристаллических ячеек, включающий следующие этапы: 1-й – когда все параметры ячейки **a**, **b**, **c** практически не изменяются; 2-й – когда параметр **a** начинает возрастать, **b** и **c** продолжают оставаться неизменными; 3-й – при котором одновременно с интенсивным ростом **a** начинает расти **c**, **b** не изменяется или незначительно возрастает до предела, после чего на 4-ом этапе **a** ещё более интенсивно растёт, **b** уменьшается, **c** значительно увеличивается; 5-й этап характеризуется достижением равенства $a_n = b_n = a_R / \sqrt{3}$, при котором ромбическая сингония для нечётных n-алканов переходит в гексагональную. Для интерпретации термических деформаций, исходя из представлений Мюллера о вращающейся гексагональной фазе, разработана количественная модель R→H - превращения.

Оценка характера микробиологической коррозии конструкционного материала АМг6 в эксплуатационных условиях герметизированных объемов

*Алехова Т.А. *, Новожилова Т.Ю. *, Загустина Н.А. ***, Плотников А.Д. **, Борисов В.А. **, Шкловер В.Я. ****, Хаханов С.Н. ****.*

**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

***Ракетно-космическая корпорация «Энергия» им. С.П.Королева, Моск. Обл.*

****Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН, Москва*

*****ООО Системы для микроскопии и анализа, Москва*

Безопасность длительных полетов в герметизированных космических аппаратах непосредственно связана с прогнозированием возможности повреждения конструкционных материалов микроорганизмами. Показано, что на ОС «Мир», а также РС МКС с конструкционных поверхностей выделяются микроорганизмы-технофилы, способные разрушать полимерные материалы и вызывать биокоррозионные повреждения алюминий-магниевого сплава АМг6, применяющегося в изделиях авиакосмической техники. Авторами создана коллекция микроорганизмов, выделенных с конструкционных поверхностей на ОС «Мир» и в результате мониторинга на РС МКС, в модельных условиях проведены эксперименты по воздействию культур грибов и бактерий на алюминий-магниевый сплав. В качестве тест-объектов были использованы образцы АМг-6 с различной обработкой поверхности: механическим способом, анодированием и методом химической полировки. Практически все исследованные виды микроорганизмов - технофилы и были способны вызывать коррозионные изменения поверхности, даже при ее защите анодированием или химической полировкой. Биокоррозионное повреждение образцов АМг6 исследовалось методами атомно-силовой, электронной сканирующей, и электронной растровой микроскопии. Показано, что обработанные механическим способом образцы в значительно большей степени подвергались биокоррозионному воздействию. Наиболее агрессивные варианты культур вызывали более сильные изменения поверхности по сравнению с химической коррозией: наблюдалось образование питтингов оксидной пленки, растрескивание поверхности. Методами РЭМ и АСМ определена глубина биокоррозионного повреждения сплава АМг6.

1. Алехова Т.А., Александрова А.А., Новожилова Т.Ю., Лысак Л.В., Загустина Н.А., Безбородов А.М. Мониторинг микроорганизмов-деструкторов на пилотируемых орбитальных комплексах. //Прикл. биохимия и микробиология. 2005. № 4. Т.41. С. 435-443.

2. Алехова Т.А., Александрова А.А., Новожилова Т.Ю., Лысак Л.В., Загустина Н.А., Голутвин И.А., Насикан И.С., Плотников А.Д., Борисов В.А. Применение атомно-силовой микроскопии для мониторинга микробиологической коррозии алюминий-магниевых сплавов. //Поверхность. 2005. № 1, С.54-59.

Доломит из основной массы кимберлитов и объектов околотрубочного пространства

Артёмова Е.В., Еремеев Р. В.

ЯНИГП ЦНИГРИ, РС (Я) г. Мирный, e-mail: liskovaya@cnigri.alrosa-mir.ru

Для расширения базы поисковых критериев алмазных месторождений рентгенографическим методом исследованы основная масса кимберлитов Западной Якутии, а также доломитовые, кальцит-доломитовые прожилковые образования (флюодизиды) Накынского кимберлитового поля (Игнатов П. А., 1994, 1995) и вмещающие карбонатные породы.

По данным полуколичественного рентгенографического анализа доломит является одним из преобладающих минералов основной массы кимберлитов. Его содержание составляет от 0 до 47%, встречаемость – от 3 до 88%.

Во вмещающих породах и флюодизидов доломит является твёрдым раствором доломит-анкерит с различным содержанием компонентов, согласно параметрам элементарных ячеек. Однако в отдельных образцах флюодизидов по асимметрии отражения $hkl=104$ зафиксирована смесь двух фаз – Fe-доломит и анкерит (рис.1). Подобное наблюдается и образцах, отобранных из экзоконтакта тела «Майское». Все это может указывать на то, что при формировании данных прожилковых образований имели место низкотемпературные гидротермальные процессы.

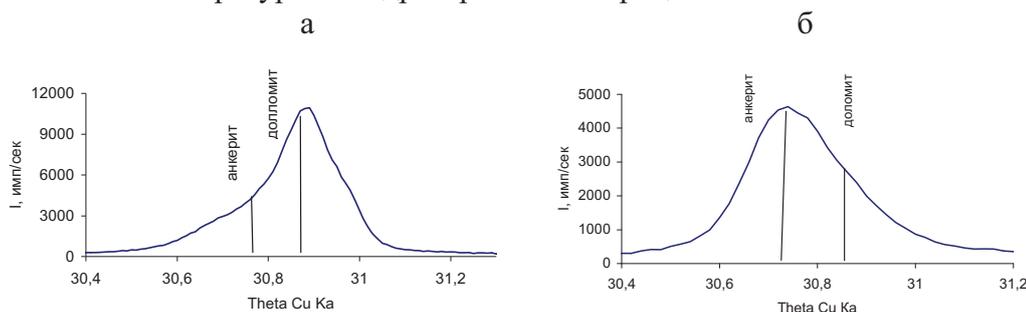


Рис.1. Профиль линии $hkl=104$ (а – проба № ШМ 9-249, экзоконтакт кимберлитового тела «Майское», б – № 553/441-142,5, доломитовый прожилок из вмещающих пород)

Выполненные исследования показали, что применение рентгенографического метода может быть достаточно информативным при изучении данных объектов. В дальнейшем возможна разработка методики изучения околотрубочного пространства рентгенографическим и другими физико-химическими методами.

Методика оценки ослабления рентгеновского излучения в области XANES

Борходоев В.Я.

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН,
г. Магадан, e-mail: borkhodoev_v@neisri.ru*

Эффект структуры края поглощения атомов в РФА проявляется как очень большое ослабление излучения аналитической линии, когда она находится в начальной области края поглощения атомов (XANES). На примере ослабления излучения Се $L\beta_1$ -линии бариером установлено, что известные массовые коэффициенты ослабления (МКО) не отражают избирательное поглощение излучения этой линии в области L_3 -края поглощения Ва.

Точное значение МКО в области края поглощения атома можно найти из XANES спектра, однако для этого необходимы специальные исследования с применением высокоразрешающей аппаратуры. Для оценки ослабления рентгеновского излучения в области XANES был предложен другой подход [1]. Действительное значение соответствующего МКО находили путем сопоставления измеренных и расчетных относительных интенсивностей излучения аналитической линии. В данной работе представлено дальнейшее развитие этого подхода.

Факторами, влияющими на неопределенность интенсивности Се $L\beta_1$ -линии при измерении интенсивностей Се $L\beta_1$ -линии от образцов с постоянным содержанием Се и различным содержанием Ва, являются: воспроизводимость измерений; неоднородность распределения Се и Ва в образцах; различные уровни содержания Ва в образцах.

Чтобы оценить вклад каждого из этих факторов, особенно последнего, эксперимент планировали по схеме двухфакторного дисперсионного анализа.

Измерения интенсивностей проведены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Брукер, ФРГ) с рентгеновской трубкой с Rh-анодом (напряжение 50 кВ, ток 40 мА). Образцы представляли собой смеси Се и Ва на основе NaCl. Такая основа обеспечивает более высокую точность расчета относительных интенсивностей по сравнению с основой, имитирующей горную породу, т.к. неопределенности МКО Na и Cl намного ниже, чем для кислорода, составляющего примерно половину массы горной породы.

Были изготовлены смеси, для которых проверка однородности дисперсий показала, что дисперсия за счет неоднородности распределения Се в пробе незначима по сравнению с дисперсией, обусловленной влиянием Ва на интенсивность Се $L\beta_1$ -линии.

Для всех измеренных образцов проведены расчеты относительных интенсивностей Се $L\beta_1$ -линии для указанных экспериментальных условий. Наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных относительных интенсивностей получено для случая, когда расчет проведен с МКО, значение которого больше табличного в 1,6 раза. Коэффициент корреляции между расчетными и экспериментальными относительными интенсивностями равен 0,987.

Методика оценки МКО в области XANES, включающая планирование эксперимента по схеме двухфакторного дисперсионного анализа, обеспечивает высокую достоверность результата.

1. *Борходоев В.Я.* // 5 Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск 30 мая-2 июня 2006 г. Тез. докл. С. 8.

Синхротронные исследования наноструктур

Домашевская Э.П.

Воронежский государственный университет, Воронеж, e-mail: fti@phys.vsu.ru

Показана эффективность синхротронных исследований XANES для наноструктур на основе полупроводников III-V. Впервые удалось получить контрастные Р L_{2,3} края поглощения в наноструктурах с InP квантовыми точками (КТ) и пористым InP, которые ранее не удавалось получить на с - InP. Особо эффективными являются такие исследования для наноструктур с КТ и нанокристаллами (nc) кремния, внедрёнными в диэлектрическую матрицу SiO₂, т.к. в одном эксперименте удаётся сразу получить оба Si L_{2,3} края поглощения: КТ или nc и матрицы SiO₂.

Анализ спектров XANES Fe L_{2,3}, Co L_{2,3}, В К, Si L_{2,3} и O К в аморфных нанокompозитах (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)_{1-x}(SiO₂)_x показал наличие межатомного взаимодействия между элементами металлической и диэлектрической компонент нанокompозитов. Установлено наличие Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ в окислах d-металлов, а также сложных окислов бора и кремния в нанокompозитах. Электропроводность в пределах одной гранулы наноферрита FeO•Fe₂O₃•CoO, внедренного в силикат – оксидную среду, будет определяться взаимными обманами электронов между ионами Co²⁺, Fe²⁺ и Fe³⁺.

Анализ O К и Sn M_{4,5} спектров XANES нанослоёв олова, полученных окислением тонких плёнок Sn при различных температурах, свидетельствует о том, что изменение тонкой структуры этих спектров может использоваться при анализе процессов зарождения и роста оксидов олова различной стехиометрии SnO и SnO₂.

Рентгенофазовый анализ боридов при их аттестации методом лазерной масс-спектрометрии

Дубровская Г.Н., Бутенко Т.И., Григорьева Г.В., Котляр А.В.

Черкасский государственный технологический университет, г. Черкассы,
Украина, e-mail: b-n-i-@rambler.ru; _but82006@rambler.ru

Тугоплавкие соединения характеризуются широким спектром свойств и отсутствием стандартных эталонных объектов при изготовлении как самих материалов, так и изделий из них. Оперативность определения содержания примесей позволяет более эффективно управлять технологическими процессами получения этих материалов. Важной является возможность получения достоверных результатов аттестации образцов без использования стандартных образцов [1].

Целью данной работы является изучение изменения под воздействием лазерного излучения (ЛИ) фазового состава боридов Ti, Ni, Co, Hf, La, изготовленных в ИПМ НАНУ, методом рентгенофазового анализа для разработки новой методики ЛМСА [2]. В ходе исследований была поставлена задача проведения сравнительного анализа фазового состава отдельных боридов при изменении условий эксперимента по определению элементного состава для выбора режимов работы масс-спектрометра.

Рентгенофазовый анализ образцов до и после действия лазерного излучения проводился на дифрактометре ДРОН-3М, фазовый состав установлен при следующих условиях исследования: $\text{CoK}_\alpha/\text{SiK}_\alpha$ скорость счетчика – 2 град./мин., диапазон - 1·10³ имп/с, постоянная времени – 1,0, $U_a=30/35\text{кВ}$, $I_a=25/30\text{ мА}$.

В результате исследований выявлены эффекты эрозии поверхности образцов, что влияет на процессы формирования ионной плазмы и приводит к изменению химического состава образцов (стехиометрии). Установлено плавное увеличение содержания атомов В на поверхности кратера, которое достигает максимума при 20 ударах лазера и уменьшение содержания атомов Ti в зависимости от количества лазерных импульсов. Во второй серии опытов экспериментальные исследования проводили на спрессованных образцах и спеченных таблетках LaB₆.

Установлено, что необработанный ЛИ образец LaB₆ содержит фазы: LaB₆, В, В₃LaO₆, La₂CO₃, тогда как обработанный ЛИ образец содержит LaB₆, La₂O₃ и La₂CO₃. Результаты одно- и двухкратного ЛМСА поверхности LaB₆ представлены в таблице:

Місце аналізу	Вміст елементів, % (мас.)			
	¹¹ B	¹² C	¹⁶ O	¹³⁹ La
1	34,8023	3,3077	1,30982	60,5800
2	28,0970	2,0970	0,5900	68,328
1	39,9634	1,0309	-	59,0050
2	35,1790	1,1900	-	63,629

По результатам исследований борида лантана можно свидетельствовать о гомогенности и изменении содержания бора почти на 5%, углерода – 69%, лантана - 2,4%. На дифрактограмме образца после лазерного действия наблюдается смещение дифракционных линий, что свидетельствует о наличии микронапряжений.

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, Челябинское отд., 1991. – 336 с.
2. Дубровська Г.М., Бутенко Т.І., Бутенко В.О. Дія лазерного випромінювання на IV та V груп та можливість атестації їх на ЕМАЛІ-2// Вісник ЧІТІ.-2001.- №2.- С. 52-57.

Диагностика размеров нанокластеров и структуры наноматериалов с помощью поляризационного тормозного излучения

Жукова П.Н.

*Лаборатория радиационной физики, Белгородский государственный университет,
e-mail: pnzhukova@mail.ru*

Изучаются возможности использования поляризационного тормозного излучения (ПТИ) релятивистских электронов для диагностики мелкодисперсных сред. Показывается, что спектр ПТИ на атомном кластере содержит когерентный максимум, обусловленный особенностями ПТИ релятивистского электрона на отдельном атоме и зависимостью степени когерентности ПТИ на кластере конечных размеров от энергии излучаемого фотона. Чрезвычайно существенным оказывается установленный факт зависимости положения указанного максимума от размера и формы кластера. Данное обстоятельство открывает возможность создания нового метода диагностики мелкозернистых поликристаллов (наноматериалов) на основе измерения спектральных характеристик ПТИ. Созданная модель ПТИ в мелкозернистой среде учитывает как индивидуальный, так и коллективный вклад различных кластеров в формирование выхода излучения и позволяет определить параметры среды по результатам измерений спектрально-угловых характеристик излучения. Выполненные исследования показали необходимость учета дисперсии диэлектрической восприимчивости материала, поскольку когерентный пик ПТИ, несущий информацию о структуре исследуемого материала, реализуется обычно в области вакуумного ультрафиолета. Показывается, что точность измерений параметров атомной структуры ограничивается влиянием многократного рассеяния излучающих электронов в мишени.

Применение метода локальной катодолюминесценции для исследования твердых тел

Заморянская М.В., Конников С.Г.

ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург, e-mail: zam@mail.ioffe.ru

Оснащение катодолюминесцентными спектрометрами электронно-зондовых приборов: растровых электронных микроскопов и рентгеноспектральных микроанализаторов (РЭМ и ЭЗМА) позволяет совмещать метод локальной катодолюминесценции с другими методами растровой электронной микроскопией и рентгеноспектрального микроанализа, что значительно расширяет исследовательские возможности локальных методов. Применение метода локальной катодолюминесценции чрезвычайно эффективно при исследовании и контроле основных физических и физико-химических параметров и характеристик полупроводниковых и диэлектрических материалов, а также различных типов структур на их основе. Это относится к наноструктурам, люминофорам, сцинтилляторам (в том числе порошкообразным), керамике, геологическим объектам и др. Применение метода локальной катодолюминесценции позволяет:

- определять микропримеси, являющиеся центрами люминесценции на уровне 10^{-4} - $10^{-7}\%$, что на несколько порядков превышает возможности рентгеноспектрального микроанализа, а также визуализировать их распределения по образцу
- изучать валентное состояние иона, являющегося центром люминесценции, что невозможно определять с помощью рентгеноспектрального микроанализа
- исследовать локальную симметрию кристаллического поля центра люминесценции по штарковскому расщеплению излучательных полос (для широкозонных материалов, активированных редкоземельными ионами)
- определять фазовый состав материалов с близким или одинаковым средним атомным номером по характерной люминесценции и визуализировать распределения этих фаз в материале
- идентифицировать точечные дефекты, являющиеся центрами люминесценции и исследовать их распределение по глубине и по поверхности образца
- исследовать люминесцентные свойства поверхностных слоев толщиной от 5-20нм при возбуждении излучения электронами менее 2кэВ
- изучать зонную структуру как характеристику качества материала по данным экситонной люминесценции

В нашей лаборатории была разработана специализированная система для катодолюминесцентных исследований на базе микроанализатора «КАМЕБАКС», позволяющая исследовать спектры катодолюминесценции в спектральном диапазоне от 250 до 1200нм, в том числе в режиме временного анализа. Рабочий диапазон температур 77-300К.

Наиболее интересные результаты получены при исследовании диэлектрических материалов и керамик, активированных редкоземельными ионами, для многослойных полупроводниковых структур и наноматериалов.

Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования пленок нитрида углерода

*Зоров Н.Б., Воронина Р.Д., Варакин В.Н., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я.
Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: zorov@laser.chem.msu.ru*

В теоретических работах ученых США предсказана возможность существования при нормальных условиях материалов, представляющих собой различные модификации нитрида углерода, некоторые из которых могут иметь твердость, сравнимую с твердостью алмаза [1,2]. Данное утверждение стимулировало многочисленные экспериментальные работы по синтезу сверхтвердого кристаллического нитрида углерода β - C_3N_4 . Однако до настоящего времени индивидуальная кристаллическая фаза β - C_3N_4 не синтезирована в препаративных количествах. В настоящей работе пленки нитрида углерода были синтезированы лазерно-электроразрядным методом путем лазерной абляции графита в азотной плазме. Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) и рентгеновской дифракции были применены для исследования пленок, синтезированные в одно- и двухимпульсном режиме абляции графита.

Методом РФС показано, что пленки, полученные при воздействии на мишень только разряда, подвергаются в большей степени воздействию кислорода воздуха, чем пленки, полученные лазерно-электроразрядным методом с использованием одноимпульсного режима действия лазера. В первом случае содержание кислорода по глубине пленки порядка 10%, в то время как на поверхности – свыше 20%. Во втором случае распределение кислорода по глубине равномерно (около 4%). Также равномерно и содержание азота по глубине пленки, а при воздействии на мишень только разряда содержание азота меняется от 17 до 10%.

Проведено сравнение характеристик пленок, синтезированных в одно- и двухимпульсном режиме лазерной абляции графита. Установлено увеличение степени кристалличности пленок и концентрации атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации по сравнению с пленками, синтезированными при применении традиционного одноимпульсного режима лазерной абляции. Рассчитан относительный состав фазы, в которой атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, а атомы азота связаны с этими атомами углерода. Используя результаты разложения РФС спектров для пленок, получено, что при применении одноимпульсного режима соотношение N/C равно 0.54, а при двухимпульсном режиме – 0,56. Таким образом, в условиях нашего эксперимента происходит образование новой фазы, состав которой соответствует формуле C_2N . Свойства этой фазы еще предстоит определить.

1. *Liu A.Y., Cohen M.L.//Science. 1989, 245. P.841.*
2. *Teter D.M., Hemley R.J.//Science. 1996, 271. P.53.*

Определение энергоемкости хрупкого разрушения в низколегированных сталях методом рентгеноструктурного анализа (РСА)

*Ильин А.В., Дроздова Н.Ф., Кучерявых Г.Г., Филиппов С.А.
ФГУП ЦНИИ КМ "Прометей" e-mail: nfdrozdova@mail.ru*

В работе описано применение метода рентгеноструктурного анализа изломов для прогнозирования температурной зависимости энергоемкости распространения хрупкой трещины $R_a(T)$, выполненное на образцах из судостроительных сталей, применяемых для строительства морских технических сооружений. Для материалов данных конструкций необходим контроль условий торможения трещины при минимальных (расчетных) температурах эксплуатации, достигающих $-40^0 - 50^0\text{C}$. В настоящее время такой контроль осуществляется либо уникальными испытаниями крупногабаритных образцов, либо косвенными методами, в которых делается лишь качественная оценка вида излома. Метод рентгеноструктурного анализа позволяет определить распределения деформаций по берегам распространяющейся трещины и рассчитать удельную работу, затрачиваемую на ее продвижение на единицу образуемой поверхности:

$$R_a = 2 \int_0^h W_{pl}(y) dy$$

где W_{pl} – плотность работы пластического деформирования, h – глубина пластически деформированного слоя, определяемая методом рентгеноструктурного анализа. При этом распределение деформаций определялось по тарировочным графикам «деформация – полуширина дифракционного максимума», полученным путем замеров на образцах с заданной деформацией. Зависимости $R_a(T)$ хорошо коррелируют с результатами испытаний по методам механики разрушения, что делает возможным применение метода рентгеноструктурного анализа для оценки температуры торможения трещины – ключевой характеристики, определяющей нижнюю границу температуры применимости материала.

Mn K- спектры XANES и электронная структура MnO₂/CNTs нанокомпозитов

Ильсов В.В., Великохатский Д.А., Никифоров И.Я.

*Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону,
e-mail: viily@mail.ru*

В последнее десятилетие повышенный интерес проявляется к созданию устройств накопления энергии относительно большой мощности, т.е. суперконденсаторов. До недавнего времени в качестве основных электродных материалов рассматривались оксиды переходных металлов в водных электролитах. Однако, их недостатком является низкая удельная плотность энергии (Вт/кг) при напряжениях порядка 1 В. Недавно синтезированы MnO₂/CNT нанокомпозит для электродов в органическом электролите для суперконденсаторов с высокой электроемкостью (500 F/g). Однако, упорядоченность структуры синтезированного MnO₂/CNT нанокомпозита оказалась довольно низкой, что обусловлено отсутствием дальнего порядка в октаэдрическом остове MnO₆. Из-за аморфной природы данного нанокомпозита получаются широкие рентгеновские пики, что ограничивает изучение структурных изменений, происходящих в электроде из данного материала в течение циклов «заряд-разряд». С другой стороны, рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) позволяет изучать механизмы, протекающие в окрестности поглощающего атома, независимо от наличия дальней структуры. Использование техники «*in Situ*» и XAS позволило К.-W. Nam получить XANES спектры K-края поглощения марганца для процесса разряда электрода из MnO₂/CNT нанокомпозита в интервале напряжений 4,0-1,5 В. В каждом из XANES спектров K-края поглощения марганца присутствуют слабые по интенсивности предпороговые пики характеризующие дипольный переход 1s-электронов в свободные 3d орбитали, которые частично разрешены, благодаря квадрупольному спариванию и/или замешиванию 3d-4p орбиталей, происходящему из нецентросимметричного окружения слегка искажённого октаэдрического остова MnO₆.

Изучение главного края поглощения марганца в системах пониженной размерности позволило сделать оценки положения K-края поглощения марганца и предпорогового пика А (π-резонанс), представленные в табл.2. Энергетическое положение Mn K-края поглощения определялось с использованием методики, изложенной в монографии М.А. Блохина. Полученные оценки использованы для определения энергии химического сдвига ΔE_{св} в рассмотренных кластерах MnO. Химический сдвиг энергии связи определяли относительно Mn K-края поглощения в кристаллическом марганце.

Таблица. Положение Mn K-края поглощения и химический сдвиг ΔE_{св} для нанокомпозитов MnO/ CNTs и MnO₂/ CNT относительно кристалла MnO, в эВ

Соединение	Mn K-край поглощения	Сдвиг энергии связи ΔE _{св}	Положение пика А	Сдвиг пика А
MnO (bulk)	6545,1	0,0	6541,1	0,0
MnO/CNTs	6548,5	3,4	6542,5	1,4
MnO ₂ /CNT (1,5 В)*	6548,0	2,9	6542,0	0,9
MnO ₂ /CNT (4,0 В)*	6551,4	6,3	6543,6	2,5
MnO ₂ /CNT	6550,0	4,9	6542,6	1,5

* - эксперимент

Состав, атомное строение и микроструктура активированных хромом (4+) силикатов и германатов

*Исхакова Л.Д. *, Лаврищев С.В. *, Субботин К.А. **, Жариков Е.В. ***

**) Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, e-mail: ldisk@fo.gpi.ru*

****) Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва*

Исследованы состав, строение и микроструктура кристаллов Ca_2GeO_4 (**I**), Mg_2SiO_4 (форстерит, **II**), CaMgSiO_4 (монтichelлит **III**), $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ (**IV**) и LiGaSiO_4 (**V**), активированных ионами Cr^{4+} - перспективных материалов для твердотельных лазеров, перестраиваемых в диапазоне 1,1-1,4 мкм. Фазовый состав образцов и уточнение параметров ячеек проведены рентгенографическим методом (дифрактометр ДРОН-4-13), строение кристаллов исследовано методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр CAD4). Микроструктура образцов изучена с помощью электронного микроскопа JSM 5810-LV, их химический состав определен методом энергодисперсионного микроанализа (аналитическая система INCA, Oxford Instrument), для характеристики распределения кристаллических фаз по поверхности образца и ориентации зерен использован метод дифракции обратно рассеянных электронов (приставка CRYSTAL, Oxford Instrument).

Кристаллы **I** и **IV** выращивались раствор-расплавным методом, **III** и **V** – методом бестигельной вертикальной зонной плавки, **II** – методом Чохральского. Для нахождения оптимальных составов расплавов и режимов кристаллизации **I**, **III** - **V** использовался РФА. Установлено, что для выращивания Ca_2GeO_4 оптимальным растворителем является молибдат лития, а для $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ наиболее подходящим растворителем является смесь $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$. Показано, что при росте инконгруэнтно-плавящегося монокристалла монтichelлита в неоптимальных условиях могут образовываться зоны с включениями примесных фаз форстерита, акерманита $\text{CaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, оксида магния и соединения $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (стехиометрия определена микроанализом); при этом состав основной монтichelлитовой фазы может варьироваться от стехиометрического **III** до твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_{1+x}\text{SiO}_4$ с $x = 0,22$.

Изучено атомное строение активированных хромом **I**, **III** и **IV** (таблица), проведен сравнительный кристаллохимический анализ строения форстерита, соединений изоструктурных ему и имеющих родственные структуры.

Соединение	Параметры элементарной ячейки				Пр.гр.	Z	R
	<i>a, Å</i>	<i>b, Å</i>	<i>c, Å</i>	<i>β, град</i>			
Ca_2GeO_4	5.2166(2),	11.3810(4)	6.7418(2)		Pbnm	4	0,030
$(\text{Ca}_{0,88}\text{Mg}_{0,12})\text{MgSiO}_4$	6.3571(5),	4.8164(4),	11.0387(8)	90.30(1)	P2 ₁ /c	4	0,051
$\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$	4.9924(7)	10.681(2)	6.2889(5)	90.46(1)	P2 ₁ /n	4	0,062

Понижение симметрии решетки от ромбической для **III** до моноклинной найдено лишь в активированных хромом кристаллах твердого раствора $\text{Cr}^{4+}:(\text{Ca}_{0,88}\text{Mg}_{0,12})\text{MgSiO}_4$. В каркасной структуре **IV**, построенной из тетраэдров, часть из них занята катионами лития и магния одновременно. Моноклинная форма **IV** переходит в ромбическую в интервале температур 498-618°C.

Анализ микроструктуры кристаллов **I**, **III** -**V** методом дифракции обратно рассеянных электронов показал, что они уступают по качеству монокристаллам **II**. Перспективным является получение стеклокерамических материалов исследованных материалов, что показано на примере **V**.

Новые аналитические возможности для исследования образцов катализаторов методом РФЭС с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра SPECS

Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Пашис А.В., Вовк Е.И., Квон Р.И., Низовский А.И., Бухтияров В.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.

e-mail: avkalinkin@mail.ru

Известно, что исследование некоторых катализаторов методом РФЭС на базе стандартного двойного Al-Mg анода имеет существенные ограничения из-за взаимного наложения линий в спектре. В качестве классического примера таких образцов обычно рассматривают системы Pt/Al₂O₃ и V₂O₅/MO_x, где MO_x любой оксидный носитель. В первом случае дублет Pt 4f налагается на линию носителя Al 2p, а во втором совпадают линии V 2p и спутник Kα_{3,4} интенсивной линии O 1s. Эти ограничения легко разрешаются при использовании источников монохроматизированных излучений Al Kα (hν = 1486.6 эВ) и Ag Lα (hν = 2984,3 эВ), установленных на фотоэлектронном спектрометре SPECS. Применение монохроматора исключает присутствие спутников в спектре, а использование в работе линии Ag Lα существенно расширяет возможности метода РФЭС благодаря возбуждению глубоко лежащих уровней. В частности, в этом случае становится возможным исследование промышленных катализаторов Pt/Al₂O₃ с содержанием активного компонента менее 1% вес. на основе использования фотоэлектронных линий Al 1s и Pt 3d_{5/2}. Также применение излучения Ag Lα оказалось весьма эффективным при анализе многокомпонентных объектов. В работе приводятся конкретные примеры использования возможностей спектрометра SPECS для исследования различных каталитических систем.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 07-03-00266) за финансовую поддержку.

Изучение структуры ионно-плазменных покрытий при трении с применением синхротронного излучения

Колубаев А.В.¹, Буров С.В.², Колубаев Е.А.¹, Гончаренко И.М.³, Толочко Б.П.⁴

*¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск,
e-mail: kav@ispms.tsc.ru*

²Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

³Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

⁴Сибирский центр синхротронного излучения СО РАН, г. Новосибирск

Изучение эволюции структуры поверхностного слоя материалов с покрытиями, полученными методом ионно-плазменного напыления, проводили методом рентгеноструктурного анализа. Покрытия состава TiN и AlN были нанесены на титан марки ВТ1 методом плазменно-ассистированного дугового напыления. Напыление осуществлялось при одновременной работе испарителя титана (или алюминия) и генератора газоразрядной плазмы при давлении азота 0,3 Па. Особенность процесса получения покрытия TiN заключалась еще и в том, что одновременно с титаном распылялась медь с отдельного испарителя. В результате этого покрытие имело нанокристаллическую структуру, чего нельзя добиться при работе только титанового испарителя.

Рентгеноструктурные исследования выполняли в Сибирском международном центре синхротронного излучения при Институте ядерной физики СО РАН г. Новосибирска. Размер пучка синхротронного излучения составлял 1x1 мм, длина волны рентгеновского излучения была $\lambda = 1,503 \text{ \AA}$. Расшифровка рентгенограмм и анализ результатов был выполнен с применением стандартных программ фазового анализа. Для проведения экспериментов использовали специально разработанную в НГТУ малогабаритную установку на трение, с помощью которой производилась съемка рентгенограмм в процессе изнашивания образцов.

Из рентгенограмм, полученных в режиме дифракционного кино при трении образца с покрытием из TiN(Cu), удалось установить кинетику изнашивания и изменение параметров решетки имеющихся фаз. Обнаруженный повышенный износ твердого покрытия может быть обусловлен присутствием капельной фракции меди, связанной с особенностями технологии нанесения покрытий, которая, снижает объемную прочность покрытия. Кроме того, анализ результатов рентгеноструктурных исследований позволил определить тонкую структуру исследуемых материалов. Изучение фазового состава поверхностных слоев образца Ti-TiN(Cu) и сравнение его со структурой исходного титана показало, что в процессе нанесения покрытия в поверхностном слое подложки структура титана модифицируется – увеличивается параметр решетки данной фазы, на что указывает асимметрия рефлексов Ti у основания, и происходит диспергирование зерен, проявляющееся в уширении рефлексов.

Анализ фазового состава покрытия AlN показал, что при плазменно-ассистированном напылении образуются две фазы данного соединения – гексагональная и кубическая. При трении образца титана с покрытием AlN заметного изнашивания покрытия не обнаружили. Объяснение этому факту может быть дано, исходя из предположения о том, что покрытие не содержит фазы, уменьшающей объемную прочность покрытия.

Определение параметров наноструктуры углеродных материалов методами большеугловой рентгеновской дифрактометрии

Кравчик А.Е.⁽¹⁾, Осмаков А.С.⁽²⁾

*(1) – Физико-Технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт – Петербург
e-mail kravchik@mail.ioffe.ru*

*(2) – ООО «Вириал», Санкт – Петербург
e-mail: info@virial.ru*

Основным структурным элементом графитоподобных углеродных материалов (УМ) является «гексагональный» монослой различной степени искаженности, физически интерпретируемый, в рамках полимерной парадигмы, как макромолекулярный фрагмент. Пространственная регуляризация квазипараллельных монослоев, в общем случае не обеспечивающая трехмерного упорядочения, задает так называемый монослой, степень структурного совершенства которого определяет как уровень физического уширения $\{(00l), (hk)\}$ линий, так и асимметрию (hk) -линий и другие особенности большеугловых рентгеновских дифрактограмм УМ.

Совокупная информация, получаемая при анализе всей совокупности данных большеугловой рентгеновской дифрактометрии позволяет сконфигурировать набор нанопараметров, размерных и аразмерных, характеризующих структурное состояние УМ

К размерной группе нанопараметров относятся средняя толщина нанослоя - $\langle L_c \rangle$ и средняя длина квазипланарного фрагмента нанослоя - $\langle L_a \rangle$, изменяющиеся в диапазоне от 1 до 100 нм и средние степени искаженности - Δd_{002} и Δa (в «с» и «а» - кристаллографических направлениях) - графитоподобных монослоев, из которых состоят нанослои. Способ определения размерных нанопараметров основан на модифицированном методе гармонического анализа формы рентгеновских линий, т.е. их физических уширений в рамках модельных представлений плотности распределения нанослоев по размерам и зависимостей относительных среднеквадратичных микроискажений от расстояния в «решетке».

Порядок величины нанопараметров для характерного УМ -изотропного пироуглерода плотностью 1.9-2.1 г/см³:

$\langle L_c \rangle = 10-12$ нм, $\langle L_a \rangle = 6-8$ нм, $\Delta d_{002} = 0,008-0,01$ нм, $\Delta a = 0,001$ нм

К аразмерной группе параметров, характеризующих организацию структуры углеродных материалов на наноуровне и определяемых по распределению интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения на дифрактограммах, относятся:

- интегральный фактор пространственной ориентации нанослоев (степень текстурированности углеродного материала),
- относительная доля атомов, находящихся в деструктурированном (аморфном) состоянии, оцениваемая по углу наклона фона дифрактограммы на малых углах дифракции
- относительная доля «гексагональных» монослоев, входящих в состав нанослоя, определяемая только для изотропных УМ, в отсутствие трехмерного упорядочения в структуре, до появления в дифракционном спектре линий (hkl)
- оценка степени трехмерной упорядоченности «гексагональных» монослоев в границах нанослоя, определяемая как на основе учета соотношения интенсивностей линий (11) и (10) , так и использованием коэффициентов Фурье функции физического уширения рентгеновской дифракционной линии (112) .

Исследование мозаичности в кристаллах и текстуры в поликристаллах на основе поляризационного тормозного излучения релятивистских электронов

Кубанкин А.С.

*Лаборатория радиационной физики, Белгородский государственный университет,
e-mail: kubankin@bsu.edu.ru*

Изучаются возможности диагностики атомной структуры кристаллических и поликристаллических материалов на основе поляризационного тормозного излучения (ПТИ) релятивистских электронов в исследуемом образце. Показывается, что измерение спектрально-угловых характеристик когерентной составляющей ПТИ, преобладающей в выходе излучения в рассматриваемых случаях, позволяет исследовать такие структурные особенности атомной решетки, как мозаичность кристаллов и текстура поликристаллов.

Разработанная модель ПТИ в мозаичном кристалле (когерентная составляющая ПТИ в кристалле идентична параметрическому рентгеновскому излучению) показывает, что в случае малых углов ориентации скорости электрона относительно отражающей кристаллографической плоскости спектрально-угловое распределение ПТИ зависит только от мозаичности в плоскости, проходящей через вектор скорости электрона и средний вектор обратной решетки, задающий среднее положение отражающей плоскости. Показана уникальность возможности исследования анизотропии углового распределения на основе измерения характеристики ПТИ при различных углах поворота кристалла вокруг среднего вектора обратной решетки.

Установлена существенная зависимость спектрально-углового распределения ПТИ релятивистских электронов в поликристалле от параметров текстуры мишени. Создана модель, демонстрирующая возможность эффективного измерения текстуры исследуемого образца.

Особенности кристаллизации аморфного сплава Fe₉₀Zr₁₀

*Кудренко Е.А., Абросимова Г.Е., Аронин А.С.
Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432
e-mail: lenak@issp.ac.ru*

Методами рентгенографии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследована эволюция аморфного сплава Fe₉₀Zr₁₀, полученного быстрой закалкой расплава, при различных режимах отжига.

Показано, что при длительных низкотемпературных (ниже 350⁰ С) отжигах в аморфном сплаве происходит фазовое расслоение на области с разным типом ближнего порядка и составом. Дальнейшее развитие такого процесса приводит к образованию нанокристаллической структуры материала, сопровождающемуся расслоением по составу, возможно по спинодальному механизму. Отжиги при более высоких температурах приводят к кристаллизации с образованием пересыщенного твердого раствора Zr в α -Fe и интерметаллида Fe₃Zr. Морфология этих образцов сильно неоднородна: сплав состоит из крупнокристаллических бесформенных выделений (300 нм), соответствующих составу чистого железа, параллелепипедов (100 нм) пересыщенного раствора Zr-Fe и серой мелкодисперсной массы с составом близким к чистому Zr и Fe₃Zr.

Данные рентгеноспектрального анализа свидетельствуют о частичном окислении поверхности образца, что могло привести к образованию оксидов циркония. Обсуждается вопрос о возможном влиянии окислов на структуру поверхностного слоя образца.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 06-02-16677, № 07-02-00424.

Физические свойства смешанных оксогалогенидов висмута и цинка

Курбанов К. Р.

Казахстанский Национальный университет аэрокосмического приборостроения,
г. Караганда, e-mail: knuap_k@rambler.ru

Измерение кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) оксогалогенидов висмута и свинца представляет собой очень эффективный способ исследования ловушек, поэтому является в настоящее время одним из основных методов исследования центров захвата.

К основным параметрам, характеризующим роль ловушек в электронно-кинетических процессах ТСЛ можно отнести глубину ловушки (E), эффективное поперечное сечение захвата электронов ловушками (S_T) и плотность уровней ловушки (H). Для определения этих параметров захвата с помощью измерения кривых термовысвечивания разработаны и успешно применяются много различных методов.

Следует отметить, что изучение только кривых ТСЛ, не дает возможности получения всей необходимой информации о микроструктуре примесей в кристаллах, так как в настоящее время кривые термовысвечивания интерпретируются чисто феноменологически на основе статистических моделей. С помощью такой теории можно описать только перераспределение электронов по примесным уровням в запрещенной зоне, происходящее во время постепенного нагрева образца. В этом случае для расчета необходимо знать лишь параметры захвата и рекомбинации.

В качестве примера можно привести несколько простых моделей. Известно, что интенсивность ТСЛ определяется числом излучательных переходов в 1 см^3 в единицу времени, то есть, пропорциональна скорости рекомбинации

$$I(T) = \gamma n f,$$

где $I(T)$ - интенсивность термовысвечивания,

γ – коэффициент рекомбинационного перехода,

n – плотность электронов в зоне проводимости,

f – плотность незанятых рекомбинационных центров.

Предполагая, что время жизни электронов попадающих в зону проводимости мало и считая скорость нагрева β постоянной, уравнение скорости изменения концентрации электронов в зоне проводимости (n) имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha h - qn(H - h) - \gamma n f$$

и уравнение скорости изменения концентрации захваченных электронов

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha h + qn(H - h),$$

где: α – частный фактор, H – плотность ловушек и q – коэффициент перехода с захватами. Для обработки кривых ТСЛ разными авторами были предложены приближенные методы энергетической глубины центров захвата. Точность этих методов зависит от порядка кинетики процесса рекомбинации, наличия канала повторного захвата и т. д. Наиболее перспективным оказался метод изохорного отжига и метод начальных приращений. Методом начальных приращений (МНП) энергия активации определяется по начальным участкам ТСЛ, где опустошение центров захвата незначительно и им можно пренебрегать. Впервые получены спектры ТСЛ и поглощения оксогалогенидов висмута и свинца рассчитаны их параметры электронных ловушек и константа электрон-фононного взаимодействия.

Рентгенографическое исследование $PbO - BiOX$

Курбанов К. Р.

*Казахстанский Национальный университет аэрокосмического приборостроения,
г. Караганда, e-mail: kniap_k@rambler.ru*

Рентгенографическое исследование смешанных оксогалогенидов свинца и висмута осуществляли методом порошка. Плотности всех новых фаз определены пикнометрически в тетрабромэтаноле. В работе были использованы исходные вещества и методы очистки. Для удобства при получении смешанных оксогалогенидов свинца и висмута использовались предварительно синтезированные негигроскопические $BiOX$ (где X - Cl, Br, I). Рассчитанные количества оксида висмута и соответствующего тригалогенида висмута взвешивали в сухой камере, помещали в кварцевые ампулы, вакуумировали, отпаивали и отжигали при температуре $500^{\circ}C$ в течение 150 часов для $BiOCl$ и $BiOBr$, а для $BiOI$ при $360^{\circ}C$ в течение 220 часов для $BiOF$ при $500^{\circ}C$ в течение 200 часов. Индивидуальность полученных $BiOX$ подтверждена методом РФА. Синтезы смешанных оксогалогенидов свинца и висмута проводили отжигом стехиометрических количеств оксида свинца и соответствующего оксогалогенида $BiOX$ (где X - F, Cl, Br, I) в вакуумированных кварцевых ампулах. Температура и время синтеза для оксофторидов составили $500^{\circ}C$ и 240 часов, а остальных оксогалогенидов $800^{\circ}C$ и 48 часов. Поскольку все соединения описываются составами $PbO \cdot nBiOX$ где $n = 1, 2, 3, 4, 5$, рассмотрим результаты рентгеновских исследований в порядке возрастания n . Соединения $PbBiO_2X$ ($n=1$) образуются во всех четырех системах. Анализ рентгенограмм порошка $PbBiO_2F$ показал структурное родство этого соединения со структурой А- типа Ln_2O_3 (где Ln - La, Ce, Pr). Исходя из этого рентгенограмма порошка $PbBiO_2F$ проиндексирована в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 0,334$ и $c = 0,609$ нм, с числом формульных единиц равным единице. Рентгенограмма порошка оксохлорида $PbBiO_2Cl$ оказалась идентичной рентгенограмме минерала перита и проиндексирована в ромбической сингонии. Оксобромид $PbBiO_2Br$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Порошкограмму оксоиодида $PbBiO_2I$ с параметрами проиндексировать не удалось. Рентгенограмма этой фазы индексируется лишь при удвоении параметра "a" и так, что симметрия снижается до ромбической. По-видимому, для фазы $PbBiO_2I$ существует две полиморфные модификации, одна тетрагональная и вторая полученная в настоящей работе ромбическая. Параметры элементарной ячейки равны $a = 0,8111$, $b = 0,4046$, $c = 1,3509$ нм, значение рентгеновской плотности $8,61$ г/см³ при числе формульных единиц равном четырем хорошо согласуется с экспериментальной плотностью $8,56$ г/см³. Впервые для четырех неописанных ранее смешанных оксогалогенидов висмута и свинца проведено индексирование рентгенограмм порошка, определены симметрия и параметры элементарных ячеек, теоретические и экспериментальные плотности и для описанных ранее смешанных оксоиодидов $PbBiO_2I$, $PbBi_3O_4I_3$ обнаружены полиморфные модификации, для которых также определены рентгенографические константы. Установлены связи параметров кристаллических решеток смешанных оксогалогенидов с параметрами оксогалогенидов простейшего состава $BiOX$, а также $\delta-Bi_2O_3$ и красной модификацией оксида свинца и выведены соответствующие уравнения. Получены колебательные спектры всех оксогалогенидов, из которых следует, что полученные фазы имеют слоистое строение.

Исследование микроструктуры кристаллов ряда оксидов методом дифракции обратно рассеянных электронов

Лаврищев С.В. *, Исхакова Л.Д. *, Панов В.А. **), Ломонова Е.Е. **), Алисин В.В. ***)
Березовская Л.Ю. **

*) Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, e-mail: ldisk@fo.gpi.ru

**) Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва

***) Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, Москва

Метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) в сочетании с возможностями электронной микроскопии и микроанализа становится мощным инструментом для исследования ориентации кристаллов, идентификации фаз с различной кристаллической структурой, характеристики микронапряжений и межкристаллитных контактов с разрешением 0,5 мкм. В данной работе он использован для изучения кристаллов ряда оксидных материалов: фианита ($Y^{3+}:ZrO_2$), молибдатов и вольфраматов двухвалентных элементов, некоторых силикатов и германатов. Исследование проведено с помощью электронного микроскопа JSM 5810-LV (JEOL), химический состав объектов определён методом энергодисперсионного микроанализа (система INCA, Oxford Instrument), для характеристики распределения кристаллических фаз по поверхности образца и ориентации зёрен использован метод дифракции обратно рассеянных электронов (приставка CRYSTAL, Oxford Instrument).

Исследованы образцы кристаллов частично стабилизированной тетрагональной фазы фианита состава $ZrO_2 - 3 \text{ мол}\% Y_2O_3$, подвергнутые лазерной модификации поверхности, с целью установления химического и фазового состава образующегося покрытия и выяснения природы влияния лазерного излучения на поверхность кристаллов. На поверхности кристалла в результате лазерной обработки произошёл процесс плавления с формированием пленки из нестехиометрических оксидов с вариацией нестехиометрии в различных точках от 29,12 до 48,16 по цирконию и от 51,84 до 70,44 ат.% по кислороду. Карта распределения фаз на пленке показала, что при воздействии лазерного излучения происходит существенное изменение фазового состава с образованием кубической и ромбической форм диоксида циркония, а также ряда восстановленных нестехиометрических фаз.

Для молибдатов и вольфраматов MXO_4 ($M = Ca, Sr, Ba, Zn$) методом EBSD определялась ориентация монокристаллов. В случае $ZnMoO_4$ проведено исследование качества образцов монокристалла на начальном и заключительном этапе разработки технологии его роста. Показано, что в оптимальных условиях выращены кристаллы высокого качества с параметрами триклинной элементарной ячейки $a = 8.371(1)\text{Å}$; $b = 9.694(1)\text{Å}$; $c = 6.9649(8)\text{Å}$; $\alpha = 106.881(7)$; $\beta = 101.729(7)$; $\gamma = 96.723(9)$; $V = 520.1(2)\text{Å}^3$.

Исследование монокристаллов Ca_2GeO_4 , Li_2MgSiO_4 , $CaMgSiO_4$ и $LiGaSiO_4$ проведено с целью обнаружения включений примесных кристаллических фаз и характеристики реальной микроструктуры кристаллов (выявление блочности и дефектов).

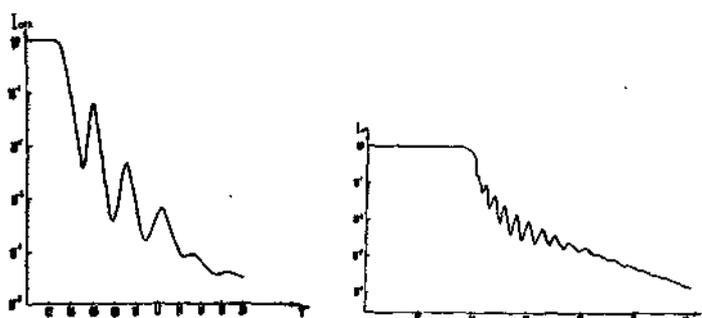
Использование явления полного внешнего отражения рентгеновских лучей для определения толщины тонких слоев

Малюков Б.А.

НИИ Материаловедения, Москва, Зеленоград,

e-mail: g-malyukov@zelnet.ru

Явление интерференции рентгеновских лучей может использоваться для измерения тонких слоев. Тщательно отколлимированный монохроматический ($\text{CuK}\alpha_1$) пучок рентгеновских лучей направляют на образец, представляющий собой подложку с нанесенным на ее поверхность тонким слоем. Поверхность образца должна быть ровной и гладкой. Интерференционные кривые получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, работающем в режиме двухкристального спектрометра.



Рентгеновское излучение падает на поверхность образца под углами $0,2-0,8^\circ$.

На рисунке приведены кривые зависимости интенсивности рентгеновского пучка, падающего на поверхность никелевых пленок толщиной 130 и 705 Å, нанесенных на поверхность кремниевой пластины. Расчет толщины слоев проводили по формулам:

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{(n_2 + \frac{1}{2})^2 - (n_1 + \frac{1}{2})^2}{\varphi_2^2 - \varphi_1^2}} \quad \text{для максимумов,}$$
$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{n_2^2 - n_1^2}{\varphi_2^2 - \varphi_1^2}} \quad \text{для минимумов,}$$

где λ – длина волны, n_1 и n_2 – порядковые номера соответствующих минимумов и максимумов интерференции, φ_1 и φ_2 – углы для минимумов и максимумов

Воспроизводимость описанного метода чрезвычайно высока и составляет 2-3 Å, например, удастся обнаружить уменьшение толщины пленок при их старении. Для толщин пленок более 500-600 Å возникают сложности с нумерацией максимумов, так как в этом случае первые интерференционные максимумы обнаружить не удастся. Для определения порядков отражений можно пользоваться графическим способом.

Данный метод был применен для оценки однородности толщины пленок в различных участках образца для контроля толщины покрытий полупроводникового лазера без его разрушения. К сожалению, метод не является экспрессным, для его проведения требуется от 15 до 30 мин.

Особый интерес представляет исследование двухслойных покрытий.

Интерференционную картину удастся расшифровать только тогда, когда внешний слой менее плотный, например, в случае структуры алюминий-палладий-стекло.

Исследования фазово-структурных превращений в металле дисков ГТК-10-4 во время длительной эксплуатации

*Манилова Е.П., Рыбников А.И., Крюков И.И.
ОАО «НПО ЦКТИ», Санкт-Петербург, e-mail: rybnicov@online.ru*

При решении проблемы продления ресурса дисков ТВД турбины ГТК-10-4, изготовленных из стали ЭП428 (20Х12ВНМФ), были исследованы образцы дисков после заводской термической обработки, а также образцы, вырезанные из различных частей дисков после промышленной эксплуатации в течение 6500, 46000, 99743, 105931 и 138519 часов.

Методом исследования, наряду с оптической металлографией, явилась просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) с использованием энерго-дисперсионного спектрометра (EDX) и спектрометра характеристических потерь (EELS). Электронно-микроскопическое исследование выполнялось на электронных микроскопах JEM-200СХ, Philips CM200 и Теснаі F20 с EDX (Link analytical) и EELS (GATAN) детекторами методом экстракционных угольных реплик.

В мартенситной стали ЭП428 после заводской термообработки и длительной наработки основной упрочняющей фазой является карбид типа $M_{23}C_6$ на основе элементов Cr, Fe, Mo, W, V с ГЦК кристаллической решеткой. Кроме этой фазы, как показывают электронно-микроскопические исследования, в микроструктуре имеются равномерно распределенные мелкодисперсные наноразмерные частицы карбонитридов типа $M_2(C,N)$ с гексагональной кристаллической решеткой на основе Cr_2N , в которую входит V и C, обозначенный M_2X , а также отдельные частицы карбонитридов типа $M(C,N)$ с ГЦК кристаллической решеткой на основе VC с элементами Cr и N, обозначенный MX.

Электронная микроскопия с EDX и EELS детекторами использовалась для идентификации и определения химического состава вторичных фаз, включая карбиды $M_{23}C_6$, карбонитриды M_2X и MX размером от 5-10 нм и выше.

Было обнаружено, что во время длительной эксплуатации при температурах 350⁰С (область ступицы) и 500⁰С (область обода) в металле дисков ТВД происходят морфологические изменения карбонитридной фазы M_2X в направлении большей коаксиальности частиц (от частиц игольчатой формы размером 200х10 нм к глобулам размером 10-15 нм) с изменением в химическом составе карбидной ($M_{23}C_6$) и карбонитридных фаз (M_2X и MX).

Определен химический состав фаз $M_{23}C_6$, M_2X и MX металла дисков в области температур 300-500⁰С и установлена тенденция его изменения в процессе длительной эксплуатации в сторону более стабильного состава. Показано, что соотношения Cr/Fe для карбидов $M_{23}C_6$, а также соотношения V/Cr и V/N для карбонитридов M_2X , MX, их размер и форма являются температурозависимыми характеристиками, которые могут быть использованы для определения перегревов дисков при эксплуатации.

Установлена реакция фазово-структурных превращений мелкодисперсных карбонитридных фаз M_2X и MX в металле дисков из стали ЭП428 при эксплуатации до 140000 часов в области температур 300-500⁰С, которая вызывает его высокий уровень прочностных свойств и некоторое упрочнение при длительной наработке.

Термическая устойчивость смешанных оксогалогенидов свинца и висмута

Матаев М.М., Курбанов К. Р.

*Казахстанский Национальный университет аэрокосмического приборостроения,
г. Караганда, e-mail: knuap_k@rambler.ru*

Устойчивость смешанных оксогалогенидов висмута и свинца в политермических условиях изучена методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) на воздухе, для исследования использовали индивидуальные соединения. Однофазность полученных образцов контролировалась рентгенографически. Хорошо растертые образцы весом 0,2 - 0,25 г нагревали на воздухе со скоростью 6-9 град/мин, в тиглях из кварца.

Изменения веса образца в результате происходящих превращений фиксировались на термографических (ТГ), дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) кривых, а температура и тепловые эффекты - на кривых термического (ТА) и дифференциального-термического (ДТА) анализа, соответственно. Величины изменения веса устанавливали из сравнения кривых ТГ и ДТГ или непосредственными взвешиваниями образцов до и после нагревания до определенной температуры (погрешности $\pm 0,001$ г и $\pm 0,0001$ г., соответственно). Вещества, получившиеся в остатке после разложения или окисления (на воздухе) анализировались методом РФА.

Для соединения $PbBiO_2F$ и $PbBi_5O_6F_5$ разложение начинается при температурах 500 и 514°C, соответственно, а также имеется по одному эндоэффекту на кривой ДТА при температуре 650-660°C которые соответствуют, по-видимому, разложению смешанных оксофторидов. РФА образцов после окончания опытов, показали, что продуктами термолитиза является силленит фаза ($Bi_{24}Si_{12}O_{40}$), которая образовалась при высоких температурах при взаимодействии смешанных оксофторидов висмута и свинца с материалом тигля (кварц).

По данным термогравиметрического анализа смешанные оксогалогениды $PbBi_2O_3Cl_2$, $PbBi_3O_4Cl_3$ и $PbBi_5O_6Cl_5$ начинают разлагаться при температурах соответственно 740, 754 и 760°C. Эндотермические эффекты на кривой ДТА имеющие максимумы 925, 930 и 935°C обусловлены, очевидно, затратами тепла на плавление, испарение (или сублимацию) части продуктов разложения. В случае оксобромидов $PbBi_3O_4Br_3$ и $PbBi_5O_6Br_5$ проявляются такие же закономерности, температуры начало разложения 600°C для оксобромидов состава $PbBi_3O_4Br_3$ и 665°C для $PbBi_5O_6Br_5$. На кривой ДТА имеется по одному эндоэффекту при температуре 775 и 850°C, которые соответствует термолитизу смешанных оксобромидов. При термолитизе смешанных оксобромидов $PbBi_3O_4Br_3$ и $PbBi_5O_6Br_5$ при температуре выше 960°C наблюдается экзотермический эффект на кривой ДТА, имеющий максимумы при 973 и 984°C. По-видимому, при этих температурах происходит окисление смешанных оксогалогенидов до оксидов, либо взаимодействие образовавшихся оксидов с кварцем. действительно, по данным РФА, на рентгенограммах образцов указанных составов, обнаружены линии силикатов висмута и свинца ($Bi_{24}Si_{12}O_{40}$, $Bi_{12}PbO_{20}$, $PbBiO_3$). Процесс распада $PbBiO_2I$ и $PbBi_3O_4I_3$ протекает при температурах 490 и 520°C, соответственно. Характеристика кривых ДТА, ТГ и ДТГ сходные как у остальных смешанных оксогалогенидов висмута и свинца, т.е. разлагается одностадийно до оксидов висмута (III) и свинца (II).

Установлено, что термическими устойчивыми из всех оксогалогенидов являются смешанные оксохлориды висмута и свинца.

Об одной возможности моделирования потерь энергии киловольтными электронами в наноструктурах

Михеев Н.Н.¹, Широкова Е.В.², Зубарева Н.Б.², Степович М.А.²

¹ *Научно-исследовательский центр «Космическое материаловедение» Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Калуга, zakharov@kaluga.rosmail.com*

² *Калужский государственный педагогический университет им. К.Э. Циолковского, г. Калуга, e-mail: m.stepovich@rambler.ru*

Ранее [1] предложено описывать потери энергии киловольтными электронами в конденсированном веществе в виде суммы двух слагаемых, одно из которых отвечает за потери энергии электронами, испытавшими малоугловое рассеяние и поглощенными мишенью, а второе описывает потери энергии обратно рассеянными электронами. В работе [2] предложены некоторые пути возможного развития такой математической модели и на примере конкретного материала показано, что этот подход дает хорошее согласие между расчетными и экспериментальными результатами и допускает учет других эффектов, уточняющих математическую модель рассматриваемого физического явления.

В настоящей работе рассмотрены некоторые возможности обобщения и уточнения модели потерь энергии моноэнергетическими электронами в кристаллах, описанные в [1, 2] и проведена оценка некоторых возможностей использования предлагаемого подхода для проведения количественных расчетов в наноструктурированных мишенях. Показано, как учет вводимых поправок влияет на характер изучаемой функциональной зависимости и для различных мишеней выполнены количественные оценки такого влияния.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Калужской области (проект № 07-02-96406).

1. *Михеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1991, т. 55, № 8, с. 1.*
2. *Михеев Н.Н., Степович М.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 1996, т. 62, № 4, С.20.*

Влияние давления и температуры на электронную структуру системы CePd_3

Мурин А.В.^{1,2}, *Шабанова И.Н.*^{1,2} *Наймушина Е.А.*^{1,2},

¹Физико-технический институт УрО РАН, 426000, г.Ижевск, ул. Кирова 132,
e-mail: xps@fti.udm.ru

²Удмуртский государственный университет, 426034, г.Ижевск, Университетская пл. 1

Металлические сплавы, содержащие редкоземельные элементы с частично заполненными электронными оболочками, такие как CeCu_6 или CePd_3 , принадлежат к группе систем с тяжелыми фермионами (СТФ) [1]. Данные материалы имеют уникальные физические свойства по сравнению с обычными металлами из-за образования резонансного состояния вблизи уровня Ферми, обусловленного взаимодействием крайне локализованных f -электронов и делокализованных электронов проводимости.

В данной работе исследовалась электронная структура системы CePd_3 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном магнитном спектрометре и расчетами плотности состояний при различных температурах и давлении.

Для проведения зонных расчетов использовался линейный метод маффин-тин орбиталей в приближении атомной сферы с экранированным базисом (ТВ-LMTO-ASA) [2].

Влияние давления моделировалось при помощи изотропного изменения объема элементарной ячейки модельной системы.

Для моделирования воздействия температуры, из-за отсутствия адекватных потенциалов взаимодействия для изучаемых систем, предполагалось, что распределение отклонения атомов от равновесных положений в решетке при конечных температурах может быть описано случайной функцией распределения Гаусса.

Было показано, что при изменении внешних условий (давления и температуры) в системе с тяжелыми фермионами CePd_3 происходят фазовые переходы, имеющие чисто электронную природу и связанные с изменением заполнения электронных уровней. С одной стороны, внешнее давление увеличивает гибридизацию валентных $4f$ -состояний с s -, p -, d -состояниями, с другой уменьшает плотность состояний на E_F и гибридизацию локализованных $4f$ -состояний с s -, p -, d -состояниями.

Увеличение температуры также приводит к уменьшению гибридизации локализованных $4f$ -состояний с s -, p -, d -состояниями.

1. Ю.А.Изюмов, Э.З.Курмаев. Материалы с сильными электронными корреляциями. УФН, Том 178, N1, с. 25-60 (2008).
2. K.Andersen, Z.Povlovska, O.Jepsen. Phys. Rev. B, Vol.34, pp. 5153 (1986).

Анализ поляризационного тормозного излучения быстрых электронов как зонда для диагностики атомной структуры вещества

Насонов Н.Н.

*Лаборатория радиационной физики, Белгородский государственный университет,
e-mail: nnn@bsu.edu.ru*

Рассматривается модифицированная схема рентгеноструктурного анализа, в которой в качестве зондирующего излучения используются релятивистские электроны, а измеряется спектр фотонов, излученных этими электронами в исследуемом образце. Такая схема может иметь ряд преимуществ, обусловленных возможностью относительно легко управлять параметрами зондирующего электронного пучка.

Физической основой обсуждаемого метода диагностики атомной структуры вещества является поляризационное тормозное излучение (ПТИ), весьма чувствительное к междуатомным корреляциям в мишени. В работе анализируются возможности использования ПТИ для исследования структуры кристаллов, поликристаллов, аморфных и мелкодисперсных сред, а также полимеров. Показывается преобладание когерентной составляющей в выходе ПТИ из упорядоченных и частично упорядоченных сред, несущей информацию об атомной структуре мишени. Изучается негативное влияние эффекта плотности на характеристики когерентного ПТИ и показывается возможность существенного уменьшения такого влияния. Особое внимание уделяется анализу многократного рассеяния излучающих электронов, оказывающего существенное влияние на формирование спектрально-угловых свойств ПТИ. Показывается зависимость эффективности диагностики структуры мишени от геометрии процесса излучения.

Использование синхротронного излучения для анализа почечных камней человека *in vivo*. Сопоставление дифракционных данных с результатами литотрипсии

Низовский А.И.¹, Анчаров А.И.², Потапов С.С.³, Моисеенко Т.Н.⁴, Феофилов И.В.⁴

¹Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск²Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск⁴Новосибирская государственная областная клиническая больница г. Новосибирске-mail: alexniz@inbox.ru

В основу методики положены следующие идеи. Первая заключается в том, что в связи с ограниченным количеством видов уролитов нет необходимости при исследовании методом рентгеновской дифракции проведения детального кристаллографического анализа минерала, а лишь определить его принадлежность к одному из известных классов почечных камней. Дифрактограммы уролитов, принадлежащих разным классам сильно отличаются, это принципиально упрощает задачу, поскольку достаточно иметь соотношение сигнал шум на экспериментальной дифрактограмме ~ 10 . Вторая идея заключается в том, что доза облучения, получаемая пациентом, соответствует существующим медицинским нормам как из-за малого размера пучка синхротронного излучения (СИ), так и использования монохроматического излучения. В данной серии экспериментов использовался специальный «объект-фантом», который состоял из уролита и слоя подкожного свиного жира толщиной $3 \div 16$ см. Почечные камни имели размеры от 3 до 8 мм.

Исследования проводились на станции дифракционных исследований, установленной на 4-ом канале синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3 Синхротронного центра Института ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск (ИЯФ СО РАН). Монохроматизированный пучок синхротронного излучения (энергия квантов 33.7 кэВ) формировался выходным коллиматором (размер пучка 0.5x0.5 мм) и проходил через образец. Дифрагированное излучение регистрировалось двухкоординатным детектором MAR-345.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-02-17277)

Подходы к комбинированию нестандартного рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа многофазных порошков

*Пиксина О. Е., Якимов И. С., Ружников С.Г.
Сибирский федеральный университет, Красноярск
e-mail: I-S-Yakimov@yandex.ru*

Результаты ряда международных конкурсов Search-Match Round Robin - 2002 [1], Round Robin on Quantitative Phase Analysis [2], Reynolds Cup-2008, показали, что существуют серьезные проблемы с качественным и количественным рентгенофазовым анализом (РФА) образцов сложного фазового состава. Одним из направлений повышения достоверности и точности РФА является дополнительное использование данных о качественном и количественном элементном составе. Естественным является использование для этой цели данных рентгеноспектрального анализа (РСА), поскольку оба этих метода рентгеновские, неразрушающие, имеют схожую пробоподготовку и многие лаборатории располагают одновременно обоими методами. В приложениях, где нет необходимости в анализе большого количества проб и высокой точности анализа, целесообразно использовать нестандартные методы РФА и РСА т.к. подготовка адекватных стандартных (градуировочных) образцов часто представляет проблему.

Информационно-поисковая система рентгенофазового анализа (ИПС РФА) [3] ориентирована на анализ образцов сложного фазового состава. Удобный графический интерфейс пользователя обеспечивает выполнение нескольких эффективных поисковых стратегий качественного РФА и построение модельного спектра дифрактограммы из идентифицированных рентгенофазовых эталонов. ИПС РФА - единственная из участвовавших в [1] программ, которая совершенно точно определила фазовый состав всех конкурсных заданий.

Разработана новая, 6-я версия ИПС РФА, в которой интегрированы качественный и нестандартный количественный рентгенофазовый анализ (КРФА) с возможностью интерактивного уточнения результатов анализа фазового состава по данным о качественном и количественном элементном составе. Бесстандартный КРФА выполняется по модифицированному автором методу ссылочных интенсивностей (RIR) на основе модельного спектра дифрактограммы. Уточнение фазового состава по данным об элементном составе может выполняться несколькими способами. В качественном РФА, помимо традиционной фильтрации эталонов PDF2 по данным об общем качественном элементном составе пробы, может выполняться динамическая фильтрация с учетом еще не идентифицированного остаточного элементного состава. При КРФА одиночных проб полное или выборочное уточнение фазового состава производится путем согласования элементного состава, рассчитанного из данных КРФА, экспериментального элементного состава и модельного спектра дифрактограммы. При КРФА группы однотипных проб с различным количественным фазовым составом аналогично может производиться итерационное уточнение фазового состава, при необходимости, совместно с уточнением ссылочных интенсивностей («корундовых чисел») фаз. Результаты ИПС РФА с использованием данных РСА при КРФА образцов из [2] имеют средние абсолютные отклонения менее 1% масс./фазу.

1. *J.-M. Le Meins, L. M. D. Granswick, A. Le Beil // Powder Diffraction. 2003. 18. Issue 2. 106-113.*
2. *I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett, L. M. D. Cranswick. // J. Appl. Cryst. 2002. 35. 383-400.*
3. *Якимов И.С. // Заводская лаборатория. 2007. 11. 32-37.*

Исследование гетероструктурных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа

*Пьянкова Л.А., Пунин Ю.О., Бахвалов А.С.**
 СПбГУ (Санкт-Петербург, Россия), e-mail: lyuba_ruan@mail.ru,
 *ЗАО «Научные приборы» (Санкт-Петербург, Россия)

Целью данной работы является исследование особенностей захвата примесей Cu^{2+} и Mn^{2+} кристаллами NH_4Cl , выращенными из формаamidных растворов (массовое отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CONH}_3=1:1$) в условиях постепенного снижения температуры.

Методом монокристаллической дифрактометрии зафиксировано ориентированное вхождение примесных фаз меди в кристаллы хлорида аммония на микроуровне [1, 2], по способу двумерного изоморфизма с образованием гетерофазных кристаллов (т.н. «синтаксических срастаний»). При этом Cu^{2+} захватывается по (100) в виде вростков двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (при $C=0,17-0,14$ % Cu^{2+} в растворе), в виде $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,26–3,4 %), и в виде медно-формаamidного соединения $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ (7,25 – 9,45 %). Примесь Mn^{2+} входит в кристаллы NH_4Cl по плоскости (110) в виде $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и по (100) в виде $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ предположительно так же по способу двумерного изоморфизма.

Концентрация марганца в кристаллах NH_4Cl определялась методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФСА) на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе «РЕАН-404» (Rh-излучение, программа обработки EXACT, толщина насыщенного слоя более 5мм, размер частиц менее 10 мкм).

Параметр элементарной ячейки и фазовый состав определялись рентгенографическими методами на портативном дифрактометре Дифрей-401 (позиционно-чувствительный детектор, Cu-острофокусная трубка БСВ-30, угловой диапазон $20 - 70^\circ 2\theta$, программный комплекс Diffract).

Сравнительные результаты исследования приведены в таблице.

Изменяющийся параметр	$\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ [2]	$\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$
Коэффициент вхождения примеси, K	$K > 1, C_{\text{CM}} = 0-2.6$ масс. % $K < 1, C_{\text{CM}} = 2.6-7$ масс. %	$K < 0.25, C_{\text{CM}} = 2.9-15.9$ масс. % $K \approx 0.35, C_{\text{CM}} = 16-20.7$ масс. %
Изменение п.э.я., Å	+0.008	+0.006

1. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Платонова Н.В. // Вестник СПбГУ. 7. (2003). 2. С. 16.
2. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Пьянкова Л.А. // Кристаллография. 52. (2007). 1. С. 80.

Спектроскопия протяженных тонких структур спектров энергетических потерь электронов для количественного анализа сверхтонких поверхностных слоев 3d-металлов и их соединений

*Сурнин Д.В., Бакиева О.Р., Гай Д.Е.
Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск
e-mail: lasas@fti.udm.ru*

Протяженные тонкие структуры спектров энергетических потерь электронов (EELFS – Electron Energy Loss Fine Structure) представляют собой осцилляции интенсивности эмиссии неупруго рассеянных электронов в зависимости от их кинетической энергии. Данные осцилляции образуются при возбуждении поверхности образца потоком моноэнергетических электронов (~ 1 кэВ). EELFS спектры являются XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) подобным явлением, поскольку модуляция интенсивности процесса рассеяния происходит в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на ближайшем атомном окружении возбуждаемого атома.

В настоящей работе получены M23-EELFS экспериментальные спектры с поверхностей чистых образцов Fe, Ni, Cu, а также M23-EELFS спектров Fe, Ni, Cu и K-EELFS спектров кислорода с поверхности стехиометрических оксидов Fe₂O₃, NiO, CuO.

Обработка экспериментальных EELFS-данных с целью получения параметров структуры исследуемой области существенно сложнее, чем процедура, используемая в XAFS спектроскопии. В первую очередь это связано с тем, что EELFS спектр формируется в результате возбуждения внутреннего уровня атома вещества электронным ударом. Это не позволяет использовать дипольные правила отбора при расчете амплитуд и интенсивностей электронных переходов, формирующих EELFS процесс. В настоящей работе в рамках теории рассеяния, в приближении однократного рассеяния вторичного электрона на соседних атомах получены простые аналитические выражения для описания EELFS спектров. Предложена методика расчетов амплитуд и интенсивностей электронных переходов различной мультипольности формирующих EELFS процесс (для случая возбуждения M23-внутреннего уровня 3d-переходных металлов и K-уровня кислорода). На базе атомных волновых функций рассчитанных из первых принципов проведены расчеты первых девяти слагаемых ряда мультипольного разложения (для процесса возбуждения внутреннего уровня вещества электронным ударом). Используя проведенные расчеты и полученные аналитические выражения проведен расчет M23 EELFS спектров 3d-металлов и K EELFS спектров кислорода. Получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Используя метод регуляризации по Тихонову для решения интегральных уравнений (который давно и успешно используется в XAFS спектроскопии) и рассчитанные нами параметры рассеяния вторичного электрона в EELFS (которые входят в ядро интегрального уравнения) нами получены атомные парные корреляционные функции из экспериментальных M23-EELFS спектров чистых Fe, Ni, Cu и M23-EELFS спектров Fe, Ni, Cu и K-EELFS спектров кислорода полученных с тонких оксидных пленок. Хорошее соответствие экспериментальных и кристаллографических атомных парных корреляционных функций, позволяет нам говорить о том, что используя предложенные теоретические подходы и методики расчетов и методов экспериментальной регистрации EELFS структур, EELFS спектроскопия позволяет получать количественные данные на уровне ближайших межатомных длин связи, парциальных координационных чисел и параметров дисперсии межатомных расстояний.

Рентгеноэлектронное исследование наноструктур

¹Теребова Н.С., ^{1,2}Шабанова И.Н., ^{3,4}Кодолова В.В., ³Кодолов В.И.
¹ Физико-технический институт УрО РАН, e-mail: xps@fti.udm.ru
² ГОУ ВПО “Удмуртский государственный университет”
³ НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН
⁴Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск

Перспективным направлением создания методик исследования электронного строения вещества являются методики, основанные на применении рентгеновской электронной спектроскопии (РЭС). Это связано с тем, что рентгеноэлектронные спектры могут давать информацию о локальных характеристиках строения вещества, в отличие от традиционных методов, которые дают информацию, усредненную по исследуемому образцу.

Проведено рентгеноэлектронное исследование смесей металлсодержащих веществ из отходов металлургического производства и полимерного сырья. Показано, что при взаимодействии полимерного сырья с металлургической пылью возможно восстановление металла. Наличие восстановленного металла приводит к образованию углеродных металлсодержащих наноструктур.

Восстановление металлов увеличивается в ряду Fe, Co, Ni, Cu. Это связано с увеличением заполнения d оболочки металла и, следовательно, образование металлоуглеродных наноструктур напрямую зависит от степени заполнения электронной 3d-оболочки металлов.

В работе исследовалось изменение спинового магнитного момента атомов переходных 3d металлов в металлсодержащих наноструктурах на основе связи отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления в 3s-спектрах металлов. Исследования металлсодержащих наноструктур показали увеличение атомного магнитного момента на атомах Co, Ni и появление его на атоме Cu.

Определение состава разупорядоченных полупроводниковых сплавов методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии

Терехов В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

К числу величин, сохраняющих свою определённую при переходе от кристаллического к аморфному состоянию, относится плотность электронных состояний $g(E) \sim \sum_i \delta(E - E_i)$ (1). Кроме полной плотности состояний (1), полезно ввести в рассмотрение – локальную плотность электронных состояний $g_a(E) \sim \sum_i \delta(E - E_i) \left| \langle \varphi_a | \varphi_i \rangle \right|^2$ (2), где φ_a – орбиталь, локализованная около атома «а»; в таком случае $g_a(E)$ – является плотностью состояний вблизи атомов сорта «а». Именно она является наиболее информативной в случае аморфных сплавов, в которых могут осуществляться различные варианты стехиометрического беспорядка: статистическое заполнение анионных и катионных позиций, образование кластеров химического соединения в матрице другого состава, реализация различных аллотропных форм одного и того же химического соединения.

Информацию о локальной плотности состояний даёт рентгеновская спектроскопия, которая в случае эмиссии и поглощения:

$$I_a(E) \sim \sum_i \delta(E - E_i) \left| \int \varphi_a^* H' \varphi_i d\vec{n} \right|^2 \quad (3); \quad \mu_a(E) \sim \sum_f \delta(E - E_f) \left| \int \varphi_f^* H' \varphi_a d\vec{r} \right|^2 \quad (4)$$

позволяет получать энергетическое распределение занятых и свободных электронных состояний атомов сорта «а».

На примере широкозонных полупроводников переменного состава типа $a\text{-SiC}_x$ и $a\text{-SiN}_x$ показаны возможности USXES и XANES в исследовании композиционного беспорядка и состава этих сплавов.

100 см сверхчувствительный электронный магнитный спектрометр с приставками

^{1,2}Трапезников В.А., ^{1,2}Шабанова И.Н., ^{1,2}Казанцев А.Е., ^{1,2}Холзаков А.В.

¹Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, Россия, e-mail: xps@fti.udm.ru

²ГОУ ВПО Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

Анализ многолетней работы по созданию и эксплуатации электронных магнитных спектрометров показал значительное преимущество магнитного энергоанализатора по сравнению с электростатическим: более высокая контрастность и разрешение (особенно в спектрах валентных полос); наличие фокальной плоскости, что дает возможность одновременной регистрации электронов в большой энергетической области; кроме того магнитный анализатор конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра, что позволяет применять технологические воздействия на образец, в том числе нагрев до 2000 К в жидком состоянии и охлаждение до гелиевых температур, и др., сопровождающихся агрессивным газовыделением без ухудшения разрешения и светосилы. Серийные электростатические спектрометры лишены таких возможностей и не могут быть использованы для технологических целей.

В лаборатории РЭС Физико-технического института УрО РАН совместно с Удмуртским государственным университетом созданы электронные магнитные спектрометры с двойной фокусировкой с радиусом орбиты 10см., 30см., 100см. для работы в интервале энергий от 80 до 1500 эВ, а 100см. – до 4 МэВ, по основным параметрам не уступающие лучшим зарубежным электростатическим спектрометрам, а по оснащению технологическими приставками – превосходящие их. На уникальном 100-см. электронном магнитном спектрометре с большим радиусом циклотронной орбиты обеспечивается наивысшая чувствительность (на два порядка выше, чем для 30 см спектрометров), что позволяет вести исследования малых доз излучения при быстропротекающих процессах и оценить массу покоя электронного антинейтрино при β -распаде трития. Прибор оснащен сверхмощной импульсной рентгеновской трубкой для возбуждения электронов и многоканальной многоанодной системой регистрации электронов. Спектрометр может совершать вращение по оси, перпендикулярной плоскости магнитного меридиана, что дает широтную зависимость и возможность исследовать сверхтонкие слои жидких образцов (до одноатомного слоя) и вести исследования поверхностных слоев твердых тел за один импульс ударной нагрузки продолжительностью до 10^{-5} с.

С целью изучения малых доз излучения быстропротекающих процессов требуется особо высокая чувствительность электронного спектра. В этом случае единственным возможным является использование магнитного энергоанализатора: высокая светосила 100 см спектрометра, наличие фокальной плоскости позволяют с многоанодной микроканальной пластиной одновременно регистрировать энергетическую область в несколько сот эВ, что дает увеличение чувствительности на несколько порядков.

В мире в настоящее время не выпускаются спектрометры с магнитным энергоанализатором. Большой опыт, полученный нашим коллективом, по созданию магнитных электронных спектрометров показывает, что проведение исследований в экстремальных условиях единственно возможно с использованием магнитного энергоанализатора.

Нанопузырьки на поверхности лепидокрокита

Цельмович В.А.

Геофизическая обсерватория «Борок» филиал ИФЗ РАН, п. Борок, Россия. Борок, Ярославская область, 152742, e-mail: borok1@mail.ru

Ранее учеными уже высказывалась гипотеза о существовании стабильных "нанопузырьковых" объектов, но до она долго ничем не была подтверждалась. Впервые исследователи [1] наблюдали "нанопузырьки" в водном растворе углекислого газа при температуре 25-27°C. С помощью атомно-силовой микроскопии были получены качественные изображения, а инфракрасная спектроскопия показала, что вещество внутри "пузырьков" действительно, находилось в газовой фазе. "Нанопузырьки" имели диаметр около от 10 нм до 1,5 мкм.

Нами были изучена поверхность лепидокрокита синтетического и природного происхождения при помощи методов оптической (рис.1) и сканирующей электронной микроскопии (рис.2). Исследования проводились для поиска и изучения микропор и нанопор, которые должны были возникать при процессе дегидратации лепидокрокита. Однако вместо нанопор при наблюдении в оптический микроскоп были обнаружены пузырьки размером от долей мкм до нескольких мкм. Цвет пузырьков варьировал от черного до красноватого и рыжего. Детальное изучение образца при помощи электронного микроскопа успеха не имела. По-видимому, пузырьки являются газонаполненными и лопаются в вакууме электронного микроскопа. При повторном просмотре образцов в оптический микроскоп количество нанопузырьков было меньшим, чем до вакуумирования, но через несколько часов поверхность вновь покрывалась пузырьками. При работе с оптическим микроскопом использовалась методика трехмерной микроскопии (3D-микроскопия). Качество изображения при этом резко возрастало.

Таким образом, впервые было показано наличие нано- и микропузырьков на поверхности природного и синтетического лепидокрокита и возможность их наблюдения при помощи обычного оптического микроскопа с использованием метода 3D-микроскопии.

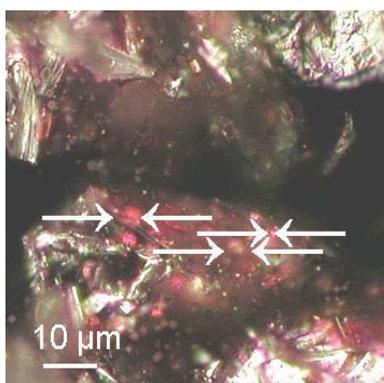


Рис.1. Нанопузырьки. Оптика

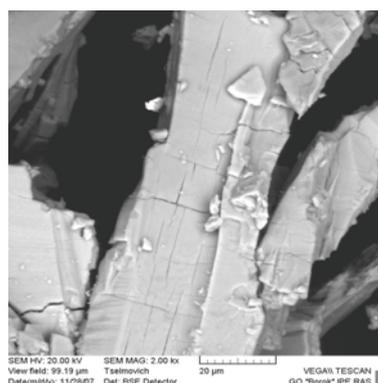


Рис.2. То же, сканирующий микроскоп

1. *Zhang Xue, Khan Abbas, and Ducker William A. A. Nanoscale Gas State.*
<http://link.aps.org/abstract/PRL/v98/e136101>

Исследование электронного и атомного строения биметаллических наночастиц Fe-Pt и Fe-Co методами рентгеновской спектроскопии

Швачко О.В., Козинкин А.В.

*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
e-mail: oleg1283@rambler.ru*

Исследовано электронное и атомное строение двух новых магнитных наноматериалов на основе биметаллических наночастиц железо-платина и железо-кобальт. Наночастицы Fe-Pt были синтезированы методом раствор - расплава в полиэтилене, наночастицы Fe-Co методом термораспада на поверхности ультрадисперсных частиц политетрафторэтилена. Методом ТЕМ показано, что в первом случае образуются наночастицы со средним размером 45 Å, во втором случае на поверхности наногранул политетрафторэтилена формируются наночастицы со средним размером 52 Å.

Из анализа рентгеновских эмиссионных Fe K β_1 и Co K β_1 - спектров исследуемых наночастиц следует, что атомы железа и кобальта находятся в высокоспиновом состоянии. При этом число неспаренных 3d – электронов локализованных на атомах железа в обоих случаях равно 4, а число неспаренных 3d – электронов локализованных на атомах кобальта в наночастицах Fe-Co равно 3.

Методом EXAFS спектроскопии установлено, что в наночастицах Fe-Pt атомы платины формируют чисто металлическое ядро со структурой ГЦК, что подтверждается данными рентгеновской дифракции. Рентгеновские эмиссионные Fe K β_5 - спектры наночастиц Fe-Pt указывают на то, что атомы железа образуют внешнюю оболочку из трехвалентного оксида железа, что согласуется с данными исследований Мессбауэровских спектров. На основе полученных экспериментальных данных для наночастиц Fe-Pt предложена модель строения типа “Core-shell” (ядро-оболочка).

Анализ EXAFS спектра K – края Co наночастиц Fe-Co указывает на формирование металлической фазы кобальта в наночастицах. Незначительная часть атомов кобальта взаимодействует с легкими атомами, такими как кислород или фтор. Рентгеновский эмиссионный Co K β_5 - спектр доказывает, что металлическая фаза является основной. Кроме того, в спектре присутствуют компоненты, указывающие на образование фторидной и оксидной фаз кобальта. Анализ рентгеновского эмиссионного Fe K β_5 - спектра указывает на формирование в наночастицах дифторида железа с небольшой примесью оксидной фазы, что находится в согласии с данными исследований методом Мессбауэровской спектроскопии. На основании проведенных исследований предложена модель строения наночастиц Fe-Co, в которой атомы кобальта образуют металлическое ядро, дифторированное по поверхности и окруженное внешней сферической оболочкой дифторида железа.

**АППАРАТУРА ДЛЯ
РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА И
ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ**

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ И
ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ**

Возможности и перспективы применения комплекса рентгеноспектрального и рентгеноструктурного оборудования в организации сквозного аналитического контроля в алюминиевом производстве

*Архипов С.Н., Бахвалов А.С., Елохин В.А., Ермолинская В.А., Коробейников С.И., Коробейникова Л.П., Николаев В.И., Совков В.Б., Чижова Е.В.
ЗАО «НАУЧНЫЕ ПРИБОРЫ», СПбГУ, Санкт-Петербург,
e-mail: sinstr@sinstr.ru*

Алюминий и его сплавы являются одними из основных конструкционных материалов, применяемых при создании техники.

В ЗАО "Научные приборы" разработан настольный аналитический комплекс, включающий энергодисперсионный полупроводниковый спектрометр «РЕАН», дифрактометр «ДИФРЕЙ». Настольная аппаратура дополнена портативным «полевым» спектрометром «ПАРС» с полупроводниковым кремниевым детектором.

Настольные рентгеноспектральные персональные анализаторы обеспечивают проведение РСФА различных проб на широкий ряд информативных элементов в лабораторных и полустационарных условиях. Аппаратурный комплекс прошел испытания при исследованиях сырья (бокситов, нефелинов), различного типа алюминиевых сплавов. Исследовались разнообразные почвы для экологического мониторинга. Все испытания выполнены по международным метрологическим нормативным документам с использованием банка государственных стандартных образцов состава.

В докладе приведены результаты качественного и количественного анализа. Показана возможность идентификации и оценки качества сырья и сплавов. В режиме количественного анализа апробированы различные способы, включенные в программно-методическое обеспечение анализаторов. Показаны результаты использования первичной фильтрации как средства оптимизации анализа примесных элементов в сырье и алюминиевых сплавах. Оценены различные виды цифровых фильтров при математической обработке энергетического спектра. Приведены аппаратурные и аналитические метрологические характеристики.

Портативный энергодисперсионный спектрометр «ПАРС» обеспечивает экспресс-анализ на примесные элементы–индикаторы в лабораторных и полевых условиях. Кроме того, портативные спектрометры удобны для локального экспресс-анализа состава объектов большого размера с целью выявления неоднородности состава.

Рентгеноспектральная аппаратура дополнена дифрактометром «Дифрей». Прибор позволяет осуществлять количественный фазовый анализ твердых и порошковых проб. В том числе определение криолитового отношения в электролитах алюминиевого производства, определение содержания α -фазы Al_2O_3 в глиноземе.

Разработанный комплекс аппаратуры обеспечивает аналитические исследования от входного контроля качества сырья до определения качества конечного продукта алюминиевого производства – сплавов, а также решение некоторых задач экологического мониторинга при производстве алюминия.

Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный настольный спектрометр «РЕАН» с полупроводниковым детектором

Бахвалов А.С., Коробейников С.И., Николаев В.И..

ЗАО «Научные приборы», Санкт-Петербург, e-mail: sinstr@sinstr.ru

В ЗАО «Научные приборы» разработан и освоен в серийном производстве рентгенофлуоресцентный анализатор «РЕАН» на базе полупроводникового дрейфового детектора с охлаждением элементами Пельте.

Технические характеристики спектрометра:

Энергетическое разрешение на линии 5,9 кэВ – не хуже 150 эВ.

Диапазон анализируемых элементов – от Na до U.

Источник рентгеновского излучения – рентгеновская трубка с Rh анодом (W, Mo), диапазон напряжений от 10 до 50 кВ, мощность 150 Вт.

Набор из 11 фильтров первичного излучения, оптимизированных по толщине и материалу, позволяет обеспечивать оптимальные условия возбуждения в широком диапазоне элементов.

Кремниевый дрейфовый детектор обеспечивает работу при загрузке до 50000 имп/сек.

Прибор имеет съемную автоматическую систему смены образцов, которая позволяет загружать одновременно до 144 образцов. При снятом устройстве смены образцов обеспечивается возможность измерения крупногабаритных образцов нестандартных размеров. Система видеонаблюдения за областью анализа и набор коллиматоров позволяет с высокой точностью прицеливаться на исследуемые области.

В докладе приведены результаты сравнения анализатора с лучшими отечественными и зарубежными рентгенофлуоресцентными спектрометрами.

Оптимизация относительного положения рентгеновской трубки, пробы и детектора, регистрирующего флуоресценцию, позволила уменьшить долю рассеянного фонового излучения от рентгеновской трубки. Это обеспечивает получение более низких пределов обнаружения элементов.

Программно-методическое обеспечение позволяет проводить деконволюцию спектров, цифровую фильтрацию спектров различными способами, автоматический качественный анализ, количественный анализ различными эталонными и безэталонными методами. Все методы анализа и обработки спектров имеют тонкие настройки, что позволяет добиваться максимально точных конечных результатов анализа.

Программный комплекс управления прибором позволяет полностью автоматизировать процесс измерения и расчета концентраций элементов в анализируемых пробах.

В докладе приведены результаты анализа легких сплавов, бокситов, сталей, почв и других объектов. Определены основные метрологические параметры и характеристики спектрометра.

Современное оборудование Thermo Scientific и портативные спектрометры для рентгенофлуоресцентного анализа. Примеры применения в различных отраслях науки и техники

Бессонов Е.В., Перекопайко Н.А., Чижов П.С.

ООО "Термо Техно", г. Москва, e-mail: evgeniy.bessonov@thermotechno.ru.

Российская компания ООО "Термо Техно" является эксклюзивным дистрибьютором оптических, рентгеновских спектрометров и дифрактометров Thermo Scientific ARL Products в СНГ и предоставляет уникальные отраслевые решения, основанные на экспертном обслуживании и индивидуальной поддержке, включая предпродажную подготовку, поставку, монтаж и наладку оборудования, гарантийный и постгарантийный сервис, аналитическую, методическую поддержку и тренинг персонала заказчика.

Компания «Термо Техно» была создана на базе российского представительства международной корпорации Thermo - мирового лидера в производстве аналитического оборудования. Вот уже почти 75 лет подразделение Thermo Scientific, которое прежде называлось «ARL», занимает лидирующее положение в аналитической спектроскопии. Компания «ARL» стояла у истоков развития спектрометрии в бывшем СССР.

В настоящее время ООО "Термо Техно" предлагает полный спектр рентгенофлуоресцентных спектрометров: волновые (мощностью от 50 до 4200 Вт), энергодисперсионные настольные и переносные анализаторы.

Самый мощный спектрометр ARL 9900 WorkStation объединяет в себе возможности рентгеновского спектрометра, с верхним (над пробой) расположением аналитической емкости, оснащенного моноканалами для экспресс-анализа, гониометром для определения элементов в диапазоне от Be до U, и дифрактометра. Общая программа для обоих видов анализа, позволяющая учитывать при проведении единых калибровок измерения от обоих приборов с одной пробы, надежность оборудования ARL, знаменитые программы бесстандартного анализа QuantAs (разработка Thermo ARL) и UniQuant - разработка Omega Data System (подразделение Thermo с 2005 года).

Спектрометры серии ADVANT'X, благодаря различным вариантам мощности, возможности анализа твердых, порошковых и жидких проб, использованию знаменитого гониометра ARL, оснащенные программой бесстандартного анализа UniQuant, являются идеальными приборами для проведения научно-исследовательских работ.

Младший из серии волновых спектрометров ARL – прибор Optim'X, созданный из тех же блоков, что и приборы старшего ряда, отличается от них лишь рентгеновской трубкой мощностью 50 Вт. Он – пример бюджетного спектрометра, обладающего всеми преимуществами волнового спектрометра и знаменитой надежностью оборудования ARL.

Энергодисперсионный спектрометр Quant'X – прибор, позволяющий проводить анализ образцов произвольной формы, в том числе с использованием программы бесстандартного анализа UniQuant.

Компактный переносной спектрометр Альфа-2000 производства компании Innov'X – прибор, сочетающий возможности для лабораторных исследований и для проведения анализа "в полях".

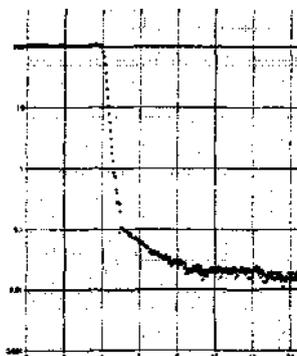
Данное оборудование сертифицировано в Российской Федерации и успешно эксплуатируется в научно-исследовательских лабораториях и на различных промышленных предприятиях стран СНГ. Приводятся примеры их применения в различных отраслях науки и техники.

Измерение параметров рентгенолюминесценции для датчиков ионизирующих излучений

*Васильков Р.Т., Давыдов А.А., Жаворонков Н.В., Зудков М.Н., Кочергин А.И.,
Малюков Б.А., Пантуев В.С.
НИИ Материаловедения, Москва, Зеленоград,
e-mail: g-malyukov@zelnet.ru*

Рентгенофлуоресцентный анализ легких хим. элементов в материалах затруднен из-за больших коэффициентов поглощения мягкого рентгеновского излучения в образцах. Для обнаружения легких хим. элементов в материалах и изделиях в последние годы начинают использовать эффект Комптона, поскольку в этом случае некогерентная составляющая рассеяния рентгеновского излучения почти на порядок интенсивнее когерентной составляющей рассеяния. Для регистрации когерентного и некогерентного рентгеновского излучения используют энергодисперсионные детекторы на основе кристаллов типа A^2B^6 . Эти кристаллы должны удовлетворять ряду жестких требований. Прежде всего, интенсивность люминесценции должна быть как можно более высокой, а время послесвечения, когда интенсивность люминесценции спадает в 2000 раз, не должно превышать 3 мс.

На базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, работающего в режиме двухкристального спектрометра, создана установка, позволяющая измерять оба этих параметра. Сконструирована камера, в которую устанавливают кристаллический образец $ZnSe(Te)$. Образец освещается пучком рентгеновских лучей от рентгеновской трубки с медным анодом. Люминесцентное излучение от образца передается в фотоумножитель. Сигнал от фотоумножителя обрабатывается процессором и поступает на монитор. Между камерой с образцом и рентгеновской трубкой устанавливают заслонку, которая перекрывает рентгеновский пучок.



На рисунке показана зависимость логарифма относительной интенсивности от времени на мониторе. Начало кривой соответствует интенсивности рентгенолюминесценции образца во время облучения его рентгеновскими лучами. Участок резкого спада кривой интенсивности люминесценции соответствует перекрыванию пучка рентгеновских лучей. Следующий участок соответствует спаду интенсивности люминесценции и характеризует исследуемый материал. Иногда удается выделить два участка, соответствующих различным центрам люминесценции в материале. Время спада люминесценции в 2000 раз не должно превышать 3 мс. Однако в неблагоприятном случае за 50 мс интенсивность люминесценции спадает всего лишь в 60 раз. Данная методика контроля люминесценции оказалась важным средством для технологов, изготавливающих рентгенолюминесцентные кристаллы.

Математическая модель рентгеновских спектрометров РФС-001 и РФС-002 с полным внешним отражением

Ведринский Р.В., Новиковский Н.М. Сарычев Д.А.*

*Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета,
г. Ростов-на-Дону, e-mail: nin-work@mail.ru, vedr@IP.rsu.ru*

В работе построена математическая модель рентгенофлуоресцентных спектрометров полного внешнего отражения (ПВО) РФС-001 и РФС-002, разработанных в НИИ физики ЮФУ. Спектрометр РФС-002 отличается от РФС-001 наличием вторичного источника рентгеновского излучения, что позволяет уменьшить фон и расширить диапазон анализируемых элементов. Для достижения экстремальной чувствительности элементного анализа необходимо выявить роли различных факторов (геометрия спектрометра, тип возбуждающего излучения, качество поверхности зеркал, механизмы формирования фона и пр.), влияющих на интенсивность флуоресценции и фон. Из-за большого числа факторов, влияющих на характеристики спектрометра, экспериментальное определение их оптимальных значений затруднительно и наиболее рациональный путь оптимизации спектрометров основан на разработке их полных математических моделей.

В ходе компьютерного моделирования, которое учитывает влияние геометрических факторов на характеристики спектрометров и их рентгеновскую оптику, была решена задача расчёта интенсивности флуоресценции с учётом зависимости поля излучения в поверхностном слое от угла скольжения. Конечный алгоритм математической модели отлажен в среде Maple.

Разработанная методика расчета была реализована в компьютерной программе, написанной в среде Delphi. Программа позволяет оптимизировать геометрию двух моделей спектрометров РФС 001 и РФС 002 с вторичным и третичным спектрами, соответственно. Результатами расчета являются: зависимость интенсивности флуоресцентного излучения от координаты точки на поверхности образца; зависимость интегральной интенсивности флуоресцентного излучения от сдвигов образца по горизонтали; зависимость интегральной интенсивности излучения, падающего на образец, от ширины входной и выходной щели между зеркалом и нижней диафрагмой, лежащей в плоскости образца.

Опыт использования энергодисперсионного спектрометра СРВ-1М для анализа объектов окружающей среды

*Веригин А. А., Наумик А. И., Маджара Е. О., Белявцев Е. П., Кузьминых В. А.
ТОО «ТехноАналит», Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск,
e-mail: daltek@ukg.kz*

В настоящее время для получения информации о качественном и количественном составе питьевых и сточных вод, аэрозолей, почв, донных грунтов все более широко применяется рентгеноспектральный анализ (РСА). Известные преимущества РСА, такие как экспрессность, простота пробоподготовки, относительно несложная и недорогая аппаратура делает его особенно привлекательным для анализа объектов окружающей среды.

В основном, до настоящего времени в экологических лабораториях применялись приборы с волновой дисперсией. Развиваемый нами метод РСА с энергетической дисперсией имеет ряд неоспоримых преимуществ, связанных с физикой регистрации излучения от пробы и аппаратурным построением энергодисперсионных приборов. Для регистрации, в таких приборах используются полупроводниковые детекторы, позволяющие одновременно регистрировать излучение от всех атомов, составляющих пробу.

Конструктивные особенности современных полупроводниковых детекторов и возможность использования маломощных рентгеновских излучателей позволяют создавать гибкие высокочувствительные системы, дающие возможность определять концентрацию как легких элементов (начиная с Al в безвакуумном варианте и с Na в вакуумном), так и тяжелых (до Ba по K-серии и до U по L-серии).

В разработанном ТОО «ТехноАналит» спектрометре СРВ-1М (безвакуумный вариант), применена схема с двумя источниками излучения.

Высоковольтный источник излучения ($U=5\div 50\text{кВ}$, $I=100\text{мкА}$, рентгеновская трубка с молибденовым анодом) расположен в трехосевой измерительной камере (по ВАРКЛА). Измерительная камера оснащена механизмом автоматической смены вторичных мишеней для избирательного возбуждения анализируемых элементов.

Низковольтный источник ($U=1\div 6\text{кВ}$, $I=800\text{мкА}$, рентгеновская трубка с серебряным анодом, с тонким бериллиевым окном) расположен практически вплотную к пробе для эффективного возбуждения легких элементов.

На данном спектрометре были разработаны методики выполнения измерений: МВИ 17109-1917-ТОО 002-2008 «Воздух рабочей зоны. Рентгеноспектральный флуоресцентный метод определения массовой концентрации ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, свинца и висмута», МВИ 17109-1917-ТОО 001-2008 «Вода питьевая, природная и сточная. Рентгеноспектральный флуоресцентный метод определения массовой концентрации ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, свинца, висмута после концентрирования на ДЭТАТА-фильтрах».

Обе методики обеспечивают порог обнаружения металлов на уровне 0,1 ПДК. При необходимости предел обнаружения может быть снижен условиями отбора проб.

Погрешность результатов анализа соответствует требованиям нормативных документов, предъявляемым к методам анализа атмосферы и водных объектов.

Разработанный спектрометр СРВ-1М (утвержден как тип средства измерений) и методики выполнения измерений могут применяться в сфере распространения государственного метрологического надзора при измерениях, результаты которых используются для контроля состояния окружающей среды и безопасности условий труда.

Мультифокусный рентгеновский источник на разборной трубке

Гелевер В.Д. ООО “Диагностика-М”, г. Москва, e-mail: info@x-ray.ru

В настоящее время некоторые рентгеновские источники (РИ), используемые в различных дефектоскопических установках, имеют для прострельной мишени мультифокусную фокусировку электронного пучка в разборных трубках с тремя режимами (3 в 1): нанофокусный (фокусное пятно 0,5–1 мкм), микрофокусный (фокусное пятно несколько микрон при мощности примерно 1-2 Вт на микрон диаметра фокусного пятна) и с высокой мощностью (10-15 Вт). При этом выпускаются отдельно модели источников для прострельной и отражательных мишеней, а также прострельной мишенью большого диаметра (до 70 мм) со сканирующим рентгеновским источником. РИ с отражательными мишенями имеют при равных условиях фокусное пятно в 3-5 большее, чем с прострельными, но в этих РИ можно работать с мощностями в десятки ватт. Для фокусировки электронного пучка используется одна или две магнитных линзы.

В РИ задача оптимизации фокусировки электронного пучка и получения минимального размера рентгеновского источника в широком диапазоне ускоряющих напряжений и мощностей является довольно сложной. При высоких ускоряющих напряжениях (более 30 кВ) из-за большого пробега электронов в мишени можно получать относительно большие фокусные пятна (5-10 мкм) при мощности разрушающей мишени, а при низких ускоряющих напряжениях, когда можно получать нанофокусные пятна, резко падает мощность и необходимо использовать все возможности электронной оптики по повышению ее.

Для решения этой задачи был разработан мультифокусный рентгеновский источник на разборной трубке для ускоряющих напряжений 5-100 кВ. Для фокусировки электронного пучка применена система из трех магнитных линз и электронная пушка на вольфрамовом термокатоде. Она позволяет во всем рабочем диапазоне (от сотых долей ватта до десятков ватт) обеспечивать допустимый размер фокусного пятна. Это важно в случае использования капиллярных линз, когда, меняя оптимально размер и мощность фокусного пятна, можно обеспечить на выходе капиллярной линзы максимальную мощность.

Для питания фокусирующе-отклоняющей системы магнитных линз и отклоняющих систем используется растровое питающее устройство, которое состоит из низковольтных источников питания катушек, генератора разверток и усилительного тракта. Оно позволяет в сочетании со сцинтилляционным детектором получать в прошедшем рентгеновском излучении растровое изображение поверхности мишени. По этим изображениям можно оперативно фокусировать электронный пучок на мишени, оценивать размер фокусного пятна, и при необходимости юстировать фокусное пятно относительно рентгенооптических элементов, например, капиллярных линз. В одном каркасе (170 × 350 × 300 мм, вес ~30 кг) размещается система линз с магниторазрядным насосом и ручными затворами. Сейчас на 20 кВ получено фокусное пятно 0,3 мкм, что позволило достигнуть на просвечивающем рентгеновском микроскопе [1] разрешение 0,1 мкм. Проводится доработка системы фокусировки под низкие ускоряющие напряжения, чтобы получить фокусное пятно 10-20 нм. Конструкция последней линзы перед мишенью позволяет работать с всеми типами мишеней при примерно равных параметрах. В принципе, возможны комбинации РИ с РЭМ, АСМ и рентгенофлуоресцентным анализатором.

1. В.Д. Гелевер, НАНОИНДУСТРИЯ, 2008, № 3, с 20.

Газоразрядные спектрометрические и позиционно-чувствительные детекторы рентгеновского излучения

Гоганов Ал.Д., Гоганов Д.А.¹, Клочкова И.Б.¹, Козловский С.С.², Черезов Н.К.³

¹ *ООО «Элион Плюс», г. Санкт-Петербург, Россия*

² *Государственный Технический Университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

³ *ГУП «НПО Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»*

1. Выполнена разработка новых моделей отпаянных газоразрядных пропорциональных счетчиков рентгеновского излучения для диапазона 1-30 кэВ. Указанный энергетический диапазон перекрывается пятью конструкциями с диаметром от 10 до 35 мм. Характерная особенность- использование керамики в качестве изоляторов и повышение точности центровки нити-анода относительно катодного цилиндра, что позволило повысить характеристики детекторов. Например, счетчик СИ-Р-1 с диаметром 35 мм имеет энергетическое разрешение менее 16% (Mn Ka) и 8,5 % на линии Ag Ka. Его эффективность выше на 30 % в области 12 кеВ в сравнении с известными детекторами. На его основе создан блок детектирования, который обеспечивает вышеуказанное энергетическое разрешение и при загрузке 10^5 с^{-1} обеспечивает сдвиг пика Cu Ka менее 1%.

Создан бесклеевой пропорциональный счетчик, который с использованием смеси Пенинга на основе смеси Ag и Xe обеспечивает энергетическое разрешение 12% (Mn Ka) при радиационном ресурсе более 10^{12} сосчитанных импульсов.

2. Создана система регистрации на основе отпаянного и проточного линейного координатного детектора с резистивным анодом. Окно детектора 10*50 мм. Система отличается тем, что в процессе экспозиции осуществляется одновременный набор энергетического и позиционного спектров. Дальнейшая обработка позволяет мгновенно выделить позиционные спектры для любого выбранного энергетического канала. Для обеспечения стабильного набора спектра при длительных экспозициях в обоих каналах резистивного анода созданы позиционные реперы (патент России), положение которых определяется механическими размерами анода и с их помощью можно вести учет искажений электронного спектра от температуры, влажности и др. Позиционное разрешение – 150-200 мкм для окна 10*50 мм.

Новая система регистрации находит применение в аппаратуре рентгенофазового анализа.

Рентгенофлуоресцентные спектрометры Шимадзу

Гринштейн И. Л.

*ООО АНАЛИТ (генеральный дистрибьютор Шимадзу в РФ),
С-Петербург, e-mail: grin@analit-spb.ru*

Компания Шимадзу является одним из крупнейших мировых производителей рентгенофлуоресцентных спектрометров. Компания производит ряд моделей рентгенофлуоресцентных спектрометров, как энергодисперсионных, так и волнодисперсионных. Семейство энергодисперсионных спектрометров Шимадзу представлено тремя основными моделями серии EDX: EDX-720, EDX-800HS и EDX-900HS. Все модели оснащены 50-ваттными рентгеновскими трубками, встроенными видео-камерами для наблюдения за образцом, системой коллиматоров, позволяющих варьировать диаметр рентгеновского пятна на поверхности образца от 1 мм до 10 мм, системой точного позиционирования образца, вакуумной системой или системой продувки гелием. Размеры камеры для образца позволяют исследовать образцы диаметром до 300 мм и высотой до 150 мм. Диапазон определяемых элементов – от С (для моделей EDX-720 и EDX-900HS от Na) до U, разрешение от 155 эВ. Модель EDX-900HS не требует применения жидкого азота. Спектрометры серии EDX могут быть использованы как для анализа проб большого размера, так и микропроб или для локального анализа. В частности, спектрометры этой серии были успешно использованы в лаборатории АНАЛИТ для разработки методики определения фосфора в жидких и твердых микропробах фосфорорганических соединений. Встроенный метод фоновых фундаментальных параметров позволяет использовать энергодисперсионные спектрометры Шимадзу для определения толщины тонких органических и неорганических пленок.

Волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры Шимадзу представлены двумя моделями: сканирующим спектрометром XRF-1800 и рентгеновским квантометром MXF-2400. Отличительными особенностями этих приборов является диапазон определяемых элементов от Be до U, расположенная над образцом мощная 4-х киловаттная рентгеновская трубка и маятниковая, свободная от динамических нагрузок система подачи образца.

Спектрометр XRF-1800 за счет наличия видеокамеры и системы коллиматоров позволяет осуществлять локальный анализ и картирование поверхности образца с разрешением 250 мкм и является одним из наиболее быстро сканирующих рентгенофлуоресцентных спектрометров в мире. Он может быть оснащен одновременно десятью различными кристаллами, вакуумироваться или продуваться гелием. Встроенная турель на восемь образцов при необходимости дополняется автодозатором на сорок проб.

Рентгеновский квантометр MXF-2400 может быть оснащен одновременно 36 измерительными каналами, а также дополнительным сканирующим каналом для определения тяжелых элементов (от Ti до U). Проточно-пропорциональный счетчик прибора имеет удобное устройство автоматической смены нити.

РФА ПВО в условиях применения плоских рентгеновских волноводов-резонаторов

Егоров В.К.¹, Егоров Е.В.¹, Афанасьев М.С.²

¹*ИПТМ РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия,
e-mail: egorov@ipmt-hpm.ac.ru*

²*МИРЭА, Москва*

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия в условиях полного внешнего отражения потока возбуждающей рентгеновской радиации от поверхности исследуемого объекта (РФА ПВО) является относительно молодым, но при этом крайне эффективным методом количественной элементной диагностики поверхности твердых тел и сухих остатков жидкостей [1]. Важнейшей особенностью этого метода является факт реального возбуждения вторичной рентгеновской флуоресценции лишь в тонком поверхностном слое изучаемого образца, толщина которого составляет 3÷5 нанометров. Этот факт, с одной стороны, приводит к резкому уменьшению выхода фоновой составляющей рентгенофлуоресцентного спектра, а с другой – к практически полному подавлению взаимного влияния атомов, составляющих поверхностный слой. Снижение интенсивности фоновой составляющей (на 2÷3 порядка в сравнении с РФА, выполняемом в стандартной геометрии) приводит к существенному снижению порогов обнаружения примесей. Вследствие отсутствия взаимного влияния атомов количественная РФА ПВО спектроскопия не нуждается во введении матричных поправок.

В представляемой работе обсуждаются методические аспекты РФА ПВО спектроскопии и конструкционные особенности спектрометров, реализующих этот метод. Дается его краткая аналитическая характеристика. Сформулированы требования, предъявляемые к качеству поверхности исследуемых объектов и к параметрам системы формирования потока, возбуждающего вторичную рентгенофлуоресценцию в условиях его полного отражения. Показано, что такая система оказывается наиболее эффективной, когда возбуждающий поток формируется с помощью новейшего устройства рентгеновской оптики – плоского рентгеновского волновода-резонатора (ПРВР) [2].

В работе представлены сравнительные экспериментальные данные РФА ПВО спектроскопии эпитаксиальной пленки $Ba_{1.4}Sr_{1.0}Cu_{2.4}O_7$ на подложке $SrTiO_3$, полученные в условиях формирования потока возбуждения с помощью двух последовательно расположенных обрезających щелей и волноводно-резонансных формирователей различных конструкций. Из этих данных следует, что РФА ПВО спектроскопия, выполняемая в условиях формирования потока с помощью ПРВР, более эффективна, когда расстояние между задним срезом волновода-резонатора и изучаемым объектом оказывается менее 50 мм. Обсуждаются особенности РФА ПВО спектров ряда объектов, полученных в условиях формирования потока возбуждения с помощью ПРВР и сделаны оценки их примесного состава. Продемонстрирована принципиальная возможность построения на базе ПРВР рентгенофлуоресцентного газоанализатора проточного типа. Обсуждаются пути дальнейшего совершенствования РФА ПВО спектрометров, построенных на базе волноводно-резонансных структур, а также основные направления их практического использования.

1. *R. Klockenkamper. Total reflection x-ray fluorescence analysis. New York: Wiley. 1997*
245 p.

2. *V.K. Egorov, E.V. Egorov. Planar waveguide-resonator: a new device for x-ray optics // X-ray Spectrometry. 2004. V. 33. P. 360-371.*

Особенности механизма волноводно-резонансного распространения потока рентгеновского излучения

Егоров Е.В., Егоров В.К.

*ИПТМ РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия,
e-mail: egorov@ipmt-hpm.ac.ru*

Задача формирования потоков рентгеновского излучения микрометрового сечения относительно легко решается с помощью систем обрезающих щелей и устройств моно и поликапиллярной оптики. В тоже время, несмотря на некоторые успехи рентгенооптики зонных пластинок, практическая методология формирования потоков рентгеновских лучей наноразмерного сечения по-прежнему остается проблематичной. Некоторый прорыв в этом направлении обозначился в связи с разработкой новых рентгенооптических устройств – плоских рентгеновских волноводов-резонаторов (ПРВР) [1]. Эти устройства ориентированы на формирование потоков рентгеновских лучей нитевидной формы шириной $7\div 200$ нанометров, однако изучение их свойств показывает, что на базе ПРВР возможно построение формирователей рентгеновских пучков наноразмерного сечения.

ПРВР функционируют на основе механизма волноводно-резонансного распространения потока излучения или, другими словами, механизма радиационной сверхтекучести [2]. Этот механизм транспортировки излучения узкой протяженной щелью реализуется в том случае, когда ширина щелевого зазора становится меньше длины когерентности ($L=\lambda_0^2/\Delta\lambda$) этого излучения. Существует и нижний предел ширины этого зазора. Волноводно-резонансный механизм не может реализоваться, если ширина зазора оказывается меньше одного периода стоячей рентгеновской волны. При реализации волноводно-резонансного механизма во всем объеме щелевого зазора возникает однородное интерференционное поле стоячей рентгеновской волны, которое резонансным образом почти без ослабления транспортирует радиационный поток вдоль щелевого зазора. Данный механизм предполагает квазимонохроматичность транспортируемого излучения и, в отличие от механизма многократного полного отражения, составляющего основу поликапиллярной оптики, характеризуется непрерывной модовой структурой. Ряд особенностей этого механизма определяет характерные свойства ПРВР. Угол захвата излучения ПРВР простейшей конструкции равен углу расходимости сформированного потока, причем оба они не могут превышать удвоенного значения критического угла полного внешнего отражения потока излучения для материала рефлектора. Поток, сформированный ПРВР, характеризуется отсутствием дифракционных сателлитов независимо от ширины щелевого зазора. Радиационная плотность потока на выходе ПРВР на $2\div 3$ порядка превышает этот параметр в пучках, формируемых с помощью обрезающих щелей.

В работе подробно обсуждаются экспериментальные данные, характеризующие особенности волноводно-резонансного распространения потока рентгеновского излучения, конструкции волноводов-резонаторов основные направления их возможного практического применения, а также пути повышения их реальной эффективности.

1. *V.K. Egorov, E.V. Egorov. The experimental background and the model description for the waveguide-resonator propagation of x-ray radiation through a planar narrow extended slit, Review // Spectrochimica Acta. 2004. B59. P. 1049-1069.*

2. *В.К. Егоров, Е.В. Егоров. Особенности явления радиационной сверхтекучести в рентгеновских волноводах-резонаторах сложных конструкций // Интеграл. 2006. №6. С. 7-11.*

Многоканальный кристалл-дифракционный рентгеновский спектрометр СРМ-35

Захаров А.В., Щекотихин С.П.

ЗАО «Научприбор» г. Орёл, e-mail: srm@nauchpribor.ru

«Научприбор», ведущий российский производитель рентгеновской и аналитической техники, имеющий Сертификат соответствия системы менеджмента качества ISO 9001, на протяжении 35 лет серийно выпускает многоканальные рентгеновские спектрометры, хорошо известные как в лабораториях учёных, так и на промышленных предприятиях.

Использование накопленного опыта и знаний, позволило создать спектрометр нового поколения - СРМ-35 с хорошими метрологическими характеристиками и с высокой производительностью анализа. Оптимальная рентгенооптическая схема, фиксированные кристалл-дифракционные каналы (монохроматоры) с удачно подобранными кристалл-анализаторами различных типов, позволяют одновременно (параллельно) точно проводить экспресс-анализ до 16 выбранных химических элементов. Для обзорного (качественного) анализа применяется энергодисперсионный канал с электронным охлаждением, источником возбуждения в канале является монохромное рентгеновское излучение, поэтому фон при регистрации спектра практически отсутствует. Мощная рентгеновская трубка (4 кВт) с тонким бериллиевым окном и изолированным анодом, максимально приближенным к исследуемому образцу, позволяет не только уверенно исследовать В, С, О, F, но и уменьшить время экспозиции до 10 сек. В приборе применены: компактные высокостабильные источники питания рентгеновской трубки и детекторов; автоматическая (программная) настройка регистрирующих трактов спектрометрических каналов; вакуумная система со стабилизацией уровня в спектрометрическом объёме, с плавным регулированием скорости откачки и напуска; автономная интегрированная сплит-система водяного охлаждения с точным поддержанием температуры и скорости потока деионизованной воды; термостабилизация спектрометрического объёма с нагревом и охлаждением; стабилизация и индикация скорости потока рабочего газа пропорциональных детекторов; точное многократное позиционирование образца с повышенной скоростью вращения при анализе, с применением набора первичных и вторичных фильтров, сменных масок из графита или кадмия, использование кюветы новой конструкции.

Спектрометр имеет понятное и простое в работе программное обеспечение, которое позволяет:

- производить управление спектрометром через специализированный интерфейс;
- управлять режимом работы рентгеновской трубки;
- проводить автоматическую корректировку положения фотопиков, корректировку измеряемых интенсивностей с учётом «мёртвого времени»;
- диагностировать прибор;
- выбирать различные методы стандартизации для компенсации дрейфа;
- на основании интенсивностей, полученных при измерении калибровочных образцов, производить расчет коэффициентов калибровочного уравнения;
- производить расчет концентраций элементов после измерений интенсивностей от исследуемых проб;
- сохранять все параметры и результаты проведенных измерений в базе данных.

Многофункциональные портативные дифрактометры с применением поликапиллярных линз Кумахова

Ибраимов Н.С., Болотоков А.А., Лихущина Е.В.

Институт рентгеновской оптики, Москва, e-mail: iroptic@list.ru

Новый класс рентгеновских дифрактометров (переносных и стационарных) предназначены для экспресс анализа фазового состава неорганических материалов одновременно с рентгенфлуоресцентным анализом элементного состава одного и того же исследуемого участка.

Использование полулинзы Кумахова позволяет создавать пространственно-коллимированные квазипараллельные рентгеновские пучки с высокой плотностью излучения с расходимостью ~ 3 мрад., передавать линейные размеры фокуса рентгеновской трубки без дополнительного диафрагмирования на исследуемый образец.

Отличительной особенностью разработанных и реализуемых нового типа рентгеновских дифрактометров является использование компонентов поликапиллярной оптики (рентгеновские линзы, растры), обеспечивающих следующие важные параметры в применяемой рентгенооптической безкинематической схеме:

- создание рентгеновских излучений с увеличенной плотностью $15 \cdot 10^3$ фот. как параллельных, так и сфокусированных;
- пространственно-коллимированные R-пучки с угловой расходимостью ~ 3 мрад;
- передача линейных размеров фокуса рентгеновской трубки без дополнительного диафрагмирования;
- фильтрация и монохроматизация рентгеновского излучения.

Дифрактометры укомплектованы высокоэффективным блоком регистрации дифракционного излучения, состоящим из позиционно-чувствительных детекторов с угловым интервалом одновременной регистрации 12° и 55° по 2Θ . Возможно и использование сцинтилляционного детектора. Рентгеновские трубки для переносного дифрактометра с мощностью до 5-8 Вт оснащены полулинзой в качестве коллиматора. Для стационарного дифрактометра использована рентгеновская трубка до 50 Вт, не требующая водяного охлаждения.

Программное обеспечение позволяет легко и быстро получить все необходимые данные, как о структуре, так и химическом составе исследуемого образца. Простой и наглядный интерфейс работает в среде Windows 98/2000/Me/XP.

Программа анализа энерго-дисперсионных спектров в РСМА

Канакин С.В., Карманов Н.С.

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Сахьяновой, 6а, e-mail: skan_61@mail.ru

Разработана программа анализа спектров, получаемых с применением энерго-дисперсионного спектрометра в рентгеноспектральном микроанализе. Программа предназначена для выделения в спектре характеристических рентгеновских линий с учетом тормозной и характеристической составляющей фона и расчета концентраций химических элементов.

Алгоритм анализа спектра включает в себя несколько этапов. 1. С использованием top-hat фильтра с окном и крыльями, зависящими от оценки текущего энергетического разрешения, производится выделение характеристических линий и предварительная идентификация химических элементов. 2. Осуществляется аппроксимация характеристических линий функцией Гаусса с учетом их “хвостов” и грубая оценка содержаний идентифицированных элементов. 3. Полученные данные и свободные от линий участки спектра используются для расчета кривой фона под линиями. 4. С учетом рассчитанного фона производится более точная аппроксимация характеристического спектра и уточнение наличия химических элементов. Аппроксимация линий осуществляется с учетом поглощения излучения каждой линии, как в исследуемом образце, так и в окне спектрометра. 5. По интегральной интенсивности аналитических линий производится расчет концентраций, и далее повторяются действия, начиная с пункта 3. Результаты автоматического анализа спектра могут быть скорректированы оператором, который имеет возможность вручную удалить и/или добавить элементы.

Для оценки разрешения ЭДС проводится аппроксимация гауссианом либо аппаратного строга (для спектров INCAEnergy), либо аналитической серии линий элемента, содержащегося в предварительно измеренном калибровочном стандарте (например, Со металлический). Для расчета поправок на матричные эффекты в программу включены 5 методов расчета поправок и 6 таблиц массовых коэффициентов поглощения [1].

В программу может быть одновременно загружено сколько угодно файлов, которые могут содержать любое число спектров. Для сравнения спектров при их визуальном исследовании программа имеет две панели спектров. Анализ спектров и расчет концентраций можно проводить как индивидуально, так и в пакетном режиме. Программа может импортировать проекты INCAEnergy 300,350 (Oxford Instruments), переводить их в свой собственный формат хранения и затем обрабатывать. В целях корректного расчета формульных коэффициентов программа имеет алгоритм определения типа минерала, использующий встроенный справочник минералов, в котором содержатся количество атомов кислорода и концентрации элементов, не анализируемых электронно-зондовым методом. В случае если программа не смогла распознать тип минерала или сделала это не корректно, аналитик имеет возможность указать нужный тип. Отчет о результатах сохраняется в виде Excel-файла, который содержит кроме концентраций формульные коэффициенты, ошибки определения и пределы обнаружения.

1. *Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.* // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, № 5. – С. 462-468.

Рентгенорадиометрический экспресс-анализ образцов неизвестного состава

Колесов Г. М., Лоренц А. Л.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И Вернадского РАН

При выборе метода для проведения количественного химического анализа желательно иметь предварительную информацию о составе и происхождении объекта, которую можно получить, используя рентгенорадиометрический метод (РРМ). С этой целью был изготовлен и опробован комбинированный блок, обеспечивающий условия прямого и двухступенчатого возбуждения рентгеновской флуоресценции (Рис.). Конструкция блока позволяет плавно изменять геометрию системы: источник-мишень- образец-детектор для выбора оптимальных условий анализа.

Регистрация излучения от образца проводилась Si(Li)-детектором фирмы «КЕВЕКС» площадью 10 мм² с Ве-окном 0.008 мм и разрешением 150 эВ на K_α- линии Mn, 5.9 кэВ с последующей обработкой на многоканальном анализаторе «НОКИА».

Для общей оценки химического состава объекта использовали образцы любой формы и размера; для более точного анализа пробы истирали до 200 меш, отбирали навеску массой 50 мг, добавляли ацетон и осаждали взвесь на бумажном фильтре в виде «тонкого слоя» диаметром 20 мм, который затем измеряли. Время подготовки пробы составляло от 3 до 5 мин. Для варианта прямого возбуждения использовали изотопы Fe⁵⁵ и Cd¹⁰⁹ в конструкции кольцевого типа с активностью 5-10 мКи.

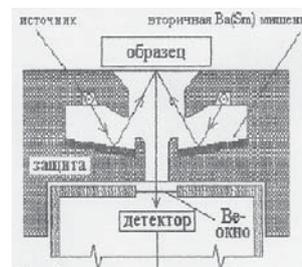
При этом источник Fe⁵⁵ применяли для определения Al, Si, K, Ca, Ti, V по их K_α- излучению; образцами сравнения служили базальт (ВМ), угольная пыль (FFA), сланцы (ТС,ТВ), образцы кислых и ультраосновных пород, искусственно приготовленные пробы разного состава. Пределы обнаружения (ПрО) при экспозиции 500-3000с составили (в %): для K и Ca- (0.1- 0.2), для Ti, V - (0.01 - 0.02); для Al и Si – только 10- 20% в виду сильного поглощения в области K_α- линий этих элементов; погрешность определения – (4 - 25)%.

Для диапазона энергий 5-20 кэВ использовали Cd¹⁰⁹ кольцевого типа. При экспозиции 1000-2000 с и расчете содержания по методу спектральных отношений ПрО составили (в %): для Fe -0.1; Cr и Mn-0.015; Ni, Cu, Zn, Pb (по L_B-линии), Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo - (0.002-0.005); погрешность анализа- от 2 до 20 %. Для коррекции помех вводились поправочные коэффициенты, определенные экспериментально.

Для определения группы элементов от Ag до Sb (по K- серии) применяли источник Am²⁴¹ активностью 200 мКи с промежуточной мишенью из соединений бария или самария. В качестве образцов сравнения в этом случае использовали образцы полиметаллических, серебряноцинковых и касситерит- кварцевых руд; при экспозиции 1000-2000 с контрастность определения Ag, Cd, Sn, Sb составила (20-30)% на 0,01 % при ПрО от 0,003 до 0,005%.

Метод позволяет оценить матрицу анализируемого образца и отнести его к категории земных или космических объектов, природных или искусственных материалов. Использование комбинированного блока позволяет 1)определять до 25 рудных и породообразующих элементов в горных породах, вторичном сырье, донных осадках и др.; 2) конструкция блока допускает быструю перезагрузку изотопного источника (в том числе Fe⁵⁵, Cd¹⁰⁹, Am²⁴¹) для реализации различных методических приемов РРМ в диапазоне энергий от 1,5 до 30 кэВ, а иногда до 40 кэВ; 3) применение блока в сочетании с ИНАА расширяет круг определяемых методом ИНАА элементов (Ti, V, Pb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn).

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, № 06-03-32896-а.



Рентгенофлуоресцентные информационно-аналитические системы

Коробейникова Л.П.

СПбГУ, Санкт-Петербург, e-mail:corobeynikova@sinstr.ru

Развитие теоретической и аппаратурной базы, а также весь опыт применения рентгеноспектрального флуоресцентного метода позволяет строить распределенную аналитическую систему по иерархическому принципу из трех уровней.

Первый – портативная рентгенофлуоресцентная аппаратура кристалл-дифракционная или энергодисперсионная: «Эланс» (Россия), «Horizon600» (Англия), **ПАРС (Россия)**, обеспечивающая экспресс-анализ на элементы – индикаторы без отбора проб. Кроме того, портативные спектрометры использовали для локального анализа состава объектов большого размера с целью выявления однородности состава. Таким образом, обеспечивается неразрушающий экспрессный аналитический контроль.

Второй уровень - настольные рентгеноспектральные персональные анализаторы исследователя-ПАИ - обеспечивают РСФА различных проб на широкий ряд информативных элементов в полустационарных условиях. Аппаратно второй уровень системы представлен автоматизированными спектрометрами **Спектроскан**, БРА-18 (Россия), ED 2000 (Англия) **РЕАН (Россия)** или иными кристалл-дифракционными или полупроводниковыми энергодисперсионными. ПАИ - анализатор исследователя (минералога, эколога, материаловеда...) - основа мобильной и стационарной лаборатории в зависимости от решаемых задач.

Третий, высший уровень системы обеспечивает прецизионный стационарный рентгеноспектральным комплексом, на основе таких аппаратов, как ARL 9800 TAxA (Австрия), СРМ-25, АРМ-1-01(Россия), MagiX (Нидерланды) и т.д. Третий уровень РИАС образует информационно-аналитический управляющий центр, где хранится и обрабатывается вся информация первых двух уровней.

Второй и третий уровни системы дополнены дифрактометрами для рентгено-структурных исследований. Систему объединяет единый методологический подход к исследованиям объектов на основе понятия «информативных» элементов, единая структура программно - методического обеспечения, реализующая ведущие способы: фундаментальных параметров, стандарта-фона и линейной и нелинейной регрессии.

Показано, что современная отечественная аппаратура — **СПЕКТРОСКАН** (кристалл-дифракционный сканирующий спектрометр НПО«СПЕКТРОН», Санкт-Петербург), **РЕАН** (энергодисперсионный, полупроводниковый ЗАО «Научные приборы», Санкт-Петербург), **ПАРС** (портативный энергодисперсионный полупроводниковый ЗАО «Научные приборы», Санкт-Петербург) и настольный дифрактометр **ДИФРЕЙ** (ЗАО «Научные приборы», Санкт-Петербург) с успехом обеспечивают исследования нижних уровней РИАС и конкурируют с зарубежными.

Представлены сравнительные характеристики упомянутых выше приборов при анализе алюминиевых сплавов, сталей, геологических и экологических объектов. Приведены характеристики, полученные на новых полупроводниковых (Пельтье-эффект) энергодисперсионных спектрометрах РЕАН и ПАРС.

Рентгенофлуоресцентные Информационно-Аналитические Системы с базированием в классических (опыт СПбГУ) и технических (опыт СПбТГУ «ИТМО») университетах и в РАН становятся центрами сбора аналитической информации для регионов. РИАС обеспечивает сквозной аналитический контроль производства.

Классы персональных анализаторов в университетах – центры подготовки специалистов и квалифицированных пользователей РСФА

Коробейникова Л.П.

СПбГУ, Санкт-Петербург, e-mail: corobeynikova@sinstr.ru

Концептуальное понятие "персональный анализатор исследователя" сформировалось в процессе применения в учебном процессе на геологическом факультете рентгенофлуоресцентных ИВК на базе сканирующих кристалл-дифракционных спектрометров. Успехи приборостроения, появление настольного персонального анализатора "СПЕКТРОСКАН" позволили в порядке эксперимента организовать в 1994 году класс персональных анализаторов на факультете, где сначала проходили обучение студенты-геологи разных специальностей, далее подключились учащиеся биолого-почвенного ф-та и ф-та географии и геоэкологии, химфака, а с 2000 г студенты и аспиранты СПбГТУ «ИТМО», СПбГПУ («Политех»), СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Класс персональных анализаторов не традиционная учебно-научная лаборатория, а новая учебная структура. Студенты работают самостоятельно, а не присутствуют рядом с преподавателем. В класс приходят учиться работать с методом, а не «нажимать кнопки». Те, кто приходил получить «аналитику» бесплатно для выполнения грантов своих руководителей, ушел из класса ни с чем. Класс - для самостоятельных творческих личностей. Разработана *последовательная образовательная программа*, состоящая из шести теоретических учебных курсов, практических занятий и самостоятельной работы учеников. В программу заложены *принципы ступенчатого образования*. Выпущено учебное пособие и ридер лекций. Первые два курса лекций знакомят с основами метода, программно-методическим обеспечением персонального анализатора и методологией проведения исследований природных и техногенных объектов на основе рентгенофлуоресцентного метода. Последующие курсы предоставляют возможность студентам магистратуры совершенствовать свои знания. Программа адаптирована для других специальностей (материаловедение, криминалистика, искусствоведение и др). Класс персональных анализаторов подготавливает высококвалифицированных пользователей приборов, центром разработки которых является Санкт-Петербург. Класс стал основой объединения студентов разных факультетов и университетов в совместных исследованиях. Из класса за двенадцать лет работы выпущены 26 кандидатских и множество магистерских диссертаций. Поддержаны многие студенческие и аспирантские гранты. Обучение в Классе прошли более 700 студентов, магистрантов, аспирантов, докторантов. Обучались приборостроители – производственники, эксперты МОРФ, эксперты-криминалисты, школьники. Курсы лекций включены в целый ряд магистерских программ.

Выпускники, овладевшие рентгенофлуоресцентным методом, более востребованы на рынке интеллектуального труда. При участии многих учеников класса выполнены НИР и ОКР разработки единого настольного аналитического комплекса для формирования инновационной образовательной среды классического и технического университетов.

Два спектрометра «СПЕКТРОСКАН» (волноводисперсионный сканирующий) и «РЕАН» (энергодисперсионный, полупроводниковый, многоканальный), дополненные дифрактометром «Дифрей», - настольный исследовательский комплекс. На практику и в экспедицию студенты поедут с полевым портативным полупроводниковым анализатором «ПАРС», рентгенооптическая схема которого рассчитана аспирантом-выпускницей Класса.

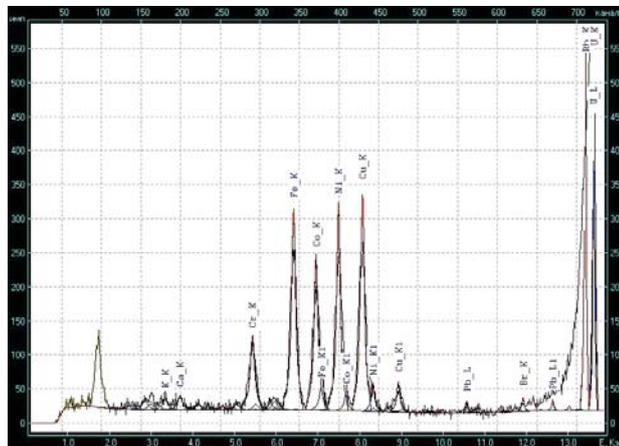
Рентгеновский спектрометр третичных спектров с полным внешним отражением вторичного излучения

*Краснолуцкий В.П.**, Сарычев Д.А., Разномазов В. М., Пономаренко В.О.,
Новиковский Н. М., Блажевич А.В.

*ТГПИ, г. Таганрог**, НИИ Физики Южного Федерального Университета,
г. Ростов-на-Дону, e-mail: ayda_mixalich@mail.ru, i108@jp.rsu.ru

Главным достоинством спектров, полученных при полном внешнем отражении (ПВО) первичного излучения рентгеновской трубки является низкий абсолютный предел обнаружения (ПО), достигающий для малогабаритных спектрометров ПВО величин порядка нескольких десятков наногرامмов вещества. Величина ПО находится в сильной зависимости от степени монохроматизации первичного излучения и близости энергии поглощения определяемого элемента. Быстрый рост ПО в мягкой области спектра связан, в ряду других факторов, с большим отличием энергий возбуждающих фотонов и энергий краев поглощения определяемых элементов. Использование вторичных излучателей в качестве источника возбуждающего излучения позволило достаточно просто регулировать энергию этого излучения и практически исключить вклад в анализируемый спектр тормозной составляющей первичного излучения рентгеновской трубки обеспечив достаточную степень монохроматизации возбуждающего аналитические линии излучения. Высокая степень коллимации необходимая для ПВО вторичного излучения на анализируемом образце, позволила отказаться от какого-либо ограничения первичного пучка и максимально приблизить анод торцевой рентгеновской трубки к поверхности вторичного излучателя, максимально используя первичное излучение маломощного источника первичного излучения. Кроме того, конструкция спектрометра допускает вакуумирование спектрометрического блока и применение поликапиллярной линзы для концентрирования пучка первичного излучения с целью повышения плотности потока вторичного излучения. Первые результаты испытания прибора показали, что абсолютный ПО отдельных элементов достигает 0,1 нг при использовании маломощной (~ 10Вт) рентгеновской трубки с молибденовым анодом. Тестовый рентгеновский спектр сухого остатка стандартного раствора приведён на рисунке.

Таким образом, применение вторичных излучателей как источника возбуждающего анализируемое излучение в спектрометрах с ПВО возбуждающего излучения перспективно для создания маломощных энергодисперсионных спектрометров.



Тестовый рентгеновский спектр сухого остатка ГСОРМ-2 (Cr, Fe, Cu, Ni, Co – 10^{-8} г)

Ручной рентгенофлуоресцентный спектрометр «Фокус-Р»

*Кумахов М.А., Болотоков А.А., Синийчук А.А., Дубин А.Д.
Институт рентгеновской оптики, Москва, e-mail: iroptic@list.ru*

Спектрометр «Фокус-Р» предназначен для неразрушающего количественного и качественного определения массовой концентрации элементов от Si14 до U92, содержащихся в анализируемом образце (пробе). Образцы могут быть жидкими или твердыми (в виде жидкости, порошков, пленок, аэрозольных фильтров и т.п.) любой формы и размера.

Разработанный спектрометр может поставляться в двух вариантах:

- с коллимационной поликапиллярной системой (линзой), позволяющей создавать фокусирующий рентгеновский пучок для локального микроанализа и квазипараллельный (полулинзой) с угловой расходимостью ~ 3 мрад. Использование элементов поликапиллярной оптики Кумахова позволяет реализовать следующие преимущества:

- портативность, легкий вес
- безопасность
- не требуется пробоподготовка
- простота в применении и обслуживании
- не содержит радиоизотопов
- маломощная рентгеновская трубка
- не требуется у обслуживающего персонала наличие лицензии
- освобожден от учета и контроля СЭС

Процесс анализа от набора данных их обработки, архивирования до получения результатов в виде таблицы значений концентраций определяемых элементов автоматизирован и выполняется с помощью съемного компьютера.

Программное обеспечение позволяет определять содержания элементов в диапазоне от Na до U (в зависимости от типа прибора) в широком диапазоне концентраций. Для вычисления концентраций используется метод фундаментальных параметров, с двумя возможными нормировками (на 100% или на интенсивность чистых элементов). Интерфейс пользователя соответствует сложившимся стандартам Windows-программ, что позволяет пользователям легко и быстро освоить работу с программой. Программа построена в соответствии с общими принципами ОС Windows и позволяет посылать команды прибору на проведение измерений и расчетов, устанавливать параметры анализа и набора спектров, анализировать и сохранять результаты, вести протокол, проводить как идентификацию серий линий характеристического излучения элементов, так и идентификацию пиков вылета и суммарных пиков, отображать маркеры серий линий характеристического излучения элементов. У пользователя есть возможность отображения спектральной информации, полученной с прибора.

Конструкция спектрометра предусматривает использование приставки, позволяющей использовать в стационарных условиях.

Портативные рентгеновские дифрактометры для измерения напряжений

*Кумахов М.А., Ибраимов Н.С., Булкин А.Е., Лютцау А.В., Звонков А.Д., Котелкин А.В.,
Матвеев Д.Б.
МИСиС, Москва, e-mail: v.lutzau@mail.ru*

Рентгеновский метод определения упругих деформаций кристаллической решетки материалов реальных изделий и расчета по ним действующих и остаточных напряжений является единственным прямым методом. Результаты расчета напряжений в одних и тех же изделиях по изменениям, внесенным по времени служит материалом для определения остаточного ресурса изделия.

Основным преимуществом совместно разрабатываемого в ООО «ИРО» и МИСиС рентгеновских дифрактометров является возврат, но уже на новом уровне к «методу параллельного пучка» от «фокусирующих методов» в рентгеновском дифракционном анализе. Это стало возможным благодаря созданным поликапиллярным рентгеновским системам, позволяющих, при малых геометрических размерах, получать необходимые параллельные рентгеновские пучки рентгеновских лучей, на два порядка снизив потери при их формировании.

Основные технические характеристики дифрактометра:

- Общая масса: гониометр с блоком управления – 14 кг.
- Рентгеновская трубка: мощность – 10 (5) Вт
- Охлаждение – воздушное

Опыт эксплуатации созданной аппаратуры позволяет утверждать, что они найдут широкое применение в авиационной, металлургической, нефтегазовой, машиностроительной промышленности, для диагностики магистралей атомных реакторов, мостов, швов, важных узлов и деталей.

Дифрактометры для определения кристаллографической ориентировки монокристаллических элементов (монокристаллов, срезов)

Кумахов М.А., Ибраимов Н.С., Звонков А.Д., Лютцау А.В., Котелкин А.В., Матвеев Д.Б., Булкин А.Е., Болотоков А.А.

Институт рентгеновской оптики, Москва, e-mail: iroptic@list.ru

Методика определения кристаллографической ориентировки распространяется на проведение измерений углов среза монокристаллических пластин, предназначенных для производства пьезоэлектрических резонаторов и фильтров, полупроводниковых приборов, твердотельных лазеров, изделий оптоэлектроники и ряда других компонентов электронной техники. Объективная необходимость создания данного направления в электронике заключается в реальной возможности существенного повышения технико-экономических показателей, увеличения выхода годных изделий за счет повышения точности контроля ориентировки монокристаллических срезов.

Рентгеновский дифракционный метод определения прецизионной ориентировки в настоящее время является единственным способом контроля угла среза. Оптические методы контроля ориентировки имеют более низкую точность и вследствие этого не могут быть использованы для сравнительной оценки погрешностей рентгеновских измерений в качестве независимого альтернативного способа.

Рентгеновский дифрактометр-компаратор выполнен в виде переносного блока электроники и переносного гониометрического устройства, в которых расположены источники питания, рентгеновская трубка в защитном кожухе, с размещенным на нем коллимационным устройством, снабженным поликапиллярными линзами, на гониометрическом устройстве размещен также линейно-координатный детектор.

Дифрактометр-компаратор рентгеновский, снабженный поликапиллярными линзами Кумахова, предназначен для измерения угловых положений дифракционных максимумов с последующим определением кристаллографической ориентировки монокристаллических пластин. Область применения – сортировка по углу среза монокристаллических пластин, предназначенных для изготовления изделий электронной техники.

Основной характерной особенностью обеих модификаций компаратора является то, что благодаря наличию рентгеновской линзы с углом сходимости ~ 3 -5о кристаллографическая плоскость в исследуемом монокристалле выберет из сходящегося падающего рентгеновского пучка лучи, отвечающие условию Вульфа-Брэгга. Это, в свою очередь, снимает необходимость углового перемещения излучателя и детектора в процессе экспозиции и существенно упрощает конструкцию и юстировку прибора.

Следует особо отметить, что созданная гамма рентгеновских дифрактометров для определения кристаллографической ориентировки монокристаллических объектов позволяет осуществлять оперативный контроль и разбраковку монокристаллических объектов в условиях производства и оценивать степень дефектности и качество обработки поверхности. Указанные дифрактометры могут быть автоматизированы и встроены в производственные линии.

Портативный рентгеновский дифрактометр для определения ориентировки кристаллического среза

*Кумахов М.А., Ибраимов Н.С., Лютцау А.В., Булкин А.Е., Зонков А.Д., Котёлкин А.В.,
Матвеев Д.Б.*

МИСиС, Москва, e-mail: v.lutzau@mail.ru

Разработанный рентгеновский дифрактометр предназначен для оперативного определения ориентировки первого среза крупных выращенных монокристаллов Si, корунда, кварца по отклонению дифракционных максимумов при сходящемся первичном рентгеновском пучке с осью, нормальной к поверхности среза монокристалльной були. Применение поликапиллярной линзы Кумахова для формирования сходящегося пучка с углом сходимости $\sim 5^\circ$ позволяет получать дифракционные рефлексы сразу от нескольких кристаллографических плоскостей, отказаться от сложных гониометрических устройств для вращения образца, значительно сократить время экспозиции (до нескольких секунд).

Для регистрации дифракционной картины используются два линейно-координатных детектора. В случае совпадения выводимой кристаллографической плоскости с плоскостью поверхности среза детекторами регистрируется два симметричных пика и два несимметричных в случае несовпадения выводимой кристаллографической плоскости с плоскостью среза були.

Конструктивно дифрактометр для оперативного определения ориентировки первого среза крупных выращенных монокристаллов Si, корунда, кварца состоит из гониометрического устройства с размещенными на нем:

рентгеновским излучателем, оснащенный коллимационной системой на базе полной фокусирующей поликапиллярной линзы Кумахова,
двумя линейно-координатными детекторами,
узлами грубой и точной настройки излучателя на фокус.

Следует особо отметить, что созданная гамма рентгеновских дифрактометров для определения кристаллографической ориентировки монокристаллических объектов позволяет осуществлять оперативный контроль и разбраковку монокристаллических объектов в условиях производства и оценивать степень дефектности и качество обработки поверхности. Указанные дифрактометры могут быть автоматизированы и встроены в производственные линии.

Рентгеноспектральная аппаратура, разрабатываемая и выпускаемая НПП «Буревестник», ОАО

Лукьянченко Е. М., НПП «Буревестник», ОАО Санкт-Петербург, e-mail: emluk@mail.ru

Научно-производственное предприятие НПП «Буревестник», ОАО, является одной из крупнейших отечественных организаций, приоритетом которой является разработка и выпуск аналитической аппаратуры для промышленности и научных исследований. Существенное место среди этой аппаратуры занимают рентгеновские спектрометры.

В течение 70-х – 80-х годов были выпущены тысячи рентгеновских спектрометров, охватывающих все основные типы рентгеноспектральной аппаратуры. Многие из этих приборов до сих пор успешно работают на предприятиях стран СНГ (СРМ-18, СРМ-13, БАРС-3, СПАРК-1, АР-31 и многие другие). В настоящее время НПП «Буревестник», ОАО выпускает ряд рентгеновских приборов для спектрального анализа, предназначенных для анализа химического состава вещества и ориентированных на решение различных аналитических задач.

Номенклатура этих приборов представлена в таблице классификации рентгеноспектральной аппаратуры, на которой обозначены типы приборов, выпускаемых НПП «Буревестник», и относящиеся к различным классам кристалл-дифракционных и энергодисперсионных спектрометров.



Из приведённой таблицы можно сформировать три группы приборов:

1-я группа – приборы массового выпуска, хорошо зарекомендовавшие себя за последние 3-5 лет (БРА-18, АСЭ-1, АСЭ-2);

2-я группа – приборы, разработка которых заканчивается (АСВ-1);

3-я группа – приборы, в которых аккумулирован опыт НПП «Буревестник» 70-х – 80-х годов и которые до сих пор пользуются спросом в силу высоких аналитических характеристик и высококлассных рентгенооптических схем (АР-31, АРФ-6).

Приборы 1-ой и 2-ой группы построены на оригинальных технических решениях, многие из которых защищены авторскими свидетельствами и составляют новые направления в приборостроении. Аналитические, технические и эксплуатационные характеристики этих приборов находятся на мировом уровне. Все приборы НПП «Буревестник» полностью создаются на отечественной элементной базе, что представляет несомненные достоинства при эксплуатации прибора и соответствует требованиям кооперации, в первую очередь, отечественных производителей.

Таким образом, сочетание новых оригинальных и перспективных идей с эффективным опытом НПП «Буревестник» в разработке рентгеноспектральной аппаратуры подтверждает его лидирующее место среди приборостроительных предприятий в стране.

Экспертная система для инженера - методиста по рентгенофлуоресцентному анализу (РФА)

Молчанова Е.И., Федоров В.В.

*Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск,
e-mail: moleli@irgups.ru*

В настоящее время зарубежными производителями программного обеспечения аналитических комплексов поддерживается тенденция выборочной поставки потребителям вычислительных блоков с закрытыми алгоритмами реализации. Постановка каждой новой аналитической задачи требует вложения немалых дополнительных средств. Авторы являются приверженцами другой тенденции - предоставления потребителю универсального программного обеспечения, пригодного для решения широкого круга задач. Однако опыт внедрения такого программного обеспечения показал, что даже при открытом описании вычислительных алгоритмов, их реализация на практике требует высокой квалификации аналитика и не всегда обеспечивает желаемый результат. Существующие курсы повышения квалификации, требуют отвлечения слушателя от производства и охватывают широкий круг вопросов теории и практики РФА без конкретизации отдельных решаемых задач. В связи с чем, в ИрГУПС создается экспертная система, позволяющая выполнить разработку конкретной методики анализа, основываясь на знаниях экспертов в области РФА [1].

Осуществляемый проект имеет многослойную архитектуру, предусматривающую использование серверов приложений и серверов баз данных; ориентирован на работу в вычислительных сетях; имеет свойство расширяемости программного обеспечения. В качестве среды разработки экспертной системы выбран Clips. Для создания визуальных шаблонов интерпретирующего языка Clips каждый отдельный элемент (переменная, функция, факт, объект, правило и т.д.) представлен в виде фрейма [2], слотами которого служат атрибуты элемента. Определен механизм присвоения значений слотам фрейма. Это послужило основой разработки визуального редактора базы знаний. Для предоставления инженеру-методисту объяснений, генерируемых машиной выводов, разработано специальное программное средство - учитель. Первым этапом явилось создание базы знаний по выбору градуировочной функции методики, исходя из алгоритмической классификации уравнений связи. Формируемая база знаний также имеет в основе фреймовую модель представления знаний. Аналогов предлагаемой разработки на настоящий момент не существует. В работе [3] перечислены задачи, возникающие при создании интеллектуального программного обеспечения для РФА, но они не структурированы и не определены подходы к их решению. Приведенный пример использования шести правил в производственной экспертной системе для выбора образцов сравнения «по интервалу» содержаний элементов, носит частный характер и не учитывает, например, гранулометрический состав и наличие корреляций между содержаниями компонентов.

1. Молчанова Е.И., Носков С.И., Китов Б.И. Проектирование и создание экспертной системы для описания процессов взаимодействия рентгеновского излучения с веществом // Компьютерное моделирование 2005: Труды VI Международной научно-технической конференции. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2005, С.310-314.
2. Минский М. Фреймы для представления знаний, М.: Энергия, 1979.- 151 с.
3. Черкашин Е.А. Технология построения интеллектуального программного обеспечения автоматизации планирования методики рентгенофлуоресцентного анализа // Аналитика и контроль, 2002, т. 6, №4.- С.454-462.

Разработка программно-аппаратурного комплекса с использованием Si-Pin детектора и рентгеновской трубки для определения концентрации элементов в скважинах

*Наумик А. И., Веригин А. А., Маджара Е. О., Фурсов А. В., Кузьминых В. А.
ТОО «ТехноАналит», Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск,
e-mail: daltek@ukg.kz*

При оценке и разработке месторождений важна информация о содержании полезных компонентов на различных глубинах. Данная задача может быть решена рентгеноспектральным методом на приборе, опускаемым непосредственно в скважину. В существующих моделях применяются пропорциональные либо сцинтилляционные счетчики, а в качестве источника первичного излучения радиоактивные изотопы, что вносит свои сложности.

Поэтому разработка программно-аппаратурного комплекса с использованием полупроводникового детектора и маломощной рентгеновской трубки являлась актуальной задачей.

Разработанный ТОО «ТехноАналит» комплекс состоит из наземного блока на базе ПК типа Notebook, трехжильного каротажного кабеля и измерительного снаряда.

Измерительный снаряд выполнен в виде герметичного полого цилиндра, внутри которого расположены: детектор, плата-анализатор спектрометрических импульсов, высоковольтный источник питания рентгеновской трубки. Для регистрации характеристического рентгеновского излучения от атомов элементов, содержащихся в пробах, используется электроохлаждаемый полупроводниковый Si-PIN детектор с энергетическим разрешением 165 эВ ($Mn_{K\alpha}$). В качестве источника первичного излучения используется рентгеновская трубка 0,05BX15 с молибденовым анодом и боковым выходом рентгеновского излучения. Для обеспечения контакта снаряда со стенкой скважины используется прижимное устройство.

При проектировании снаряда был решен ряд задач: был разработан компактный высоковольтный источник питания рентгеновской трубки, обеспечивающий высокий КПД для работы в автономном режиме, активная система влагозащиты, обеспечивающая сигнализацию и отключение всех электронных узлов при попадании влаги в снаряд. Высокий уровень интеграции современных электронных компонентов позволил разместить анализатор, производящий набор и предварительную обработку спектра, непосредственно в снаряде. Это позволяет снизить требования к качеству каротажного кабеля и снимает ограничения на его длину. Полная мощность, потребляемая измерительным снарядом, не превышает 15 Вт. Для снижения динамической нагрузки на измерительный узел, возникающей в момент спуска и подъема последний снабжен демпфером.

Программное обеспечение позволяет управлять процессом проведения измерений и осуществлять визуализацию регистрируемых параметров, записывать, хранить и обрабатывать полученную информацию непосредственно на месте проведения работ.

Расчет массовой доли производится методом фундаментальных параметров, либо по уравнению связи с коэффициентами, рассчитанными методом множественной регрессии.

Разработанный комплекс может быть рекомендован для широкого использования в геологоразведке.

Современное рентгеновское аналитическое оборудование фирмы Bruker AXS

Ревенко В.А., ООО Брукер, г. Москва, e-mail: vrevenko@bruker.ru

Компания **Bruker AXS** предлагает рентгеновское аналитическое оборудование для исследования химического и минералогического состава веществ, структуры кристаллических соединений. Фирма специализируется в разработке и производстве рентгеновских спектрометров и дифрактометров на протяжении долгого периода времени. Рентгеновские системы уже в течение нескольких десятилетий работают на предприятиях и в научных учреждениях России и СНГ. До 1997 года оборудование выпускалось под маркой Siemens.

Модельный ряд рентгеновских спектрометров от **Bruker AXS** включает практически все современные типы приборов:

- **S8 TIGER** - последовательный волнодисперсионный спектрометр с 4 кВт трубкой и управлением через сенсорный экран
- **S2 RANGER** – энергодисперсионный спектрометр со стандартной геометрией и новым кремниевым дрейфовым детектором (SDD)
- **S2 PICOFOX** – энергодисперсионный спектрометр с полным внешним отражением (TXRF или РФА ПВО)
- **S1 TRACER** – ручной вакуумный рентгеновский спектрометр
- **ARTAX** - микро-РФА спектрометр с поликапиллярной рентгеновской оптикой для анализа в точке размером от 70 микрон
- **QUANTAX** – система ЭДС микроанализа для РЭМ, ПЭМ и ЭЗМА с новым полупроводниковым детектором не требующим охлаждения жидким азотом

Дифрактометры от **Bruker AXS** имеют единую платформу **D8**, что позволяет создавать различные конфигурации в зависимости от задач пользователей путем смены разнообразных модулей и приставок:

- **D8 ADVANCE** – порошковый дифрактометр
- **D8 DISCOVER** – дифрактометр высокого разрешения
- **D8 DISCOVER-GADDS** - микродифрактометр
- **D4 ENDEAVOR** – автоматический дифрактометр для промышленности

Дифрактометры могут оснащаться:

- рентгеновской оптикой: автоматическими или фиксированными щелями, параллельно-лучевой градиентной оптикой – зеркалами Гёбеля, поликапиллярной и монокапиллярной оптикой, монохроматорами
- прободержателями, подвесками Эйлера
- температурными и реакторными камерами
- позиционно-чувствительным (**VANTEC-1, LynxEye**), энергодисперсионным (**Sol-X**), двумерными детекторами (**Hi-Star, VANTEC-2000**).

Программное обеспечение, основанное на многолетнем опыте работы фирмы в области рентгеновского анализа, позволяет проводить измерения и анализировать данные, как в интерактивном, так и в автоматическом режиме.

Специалисты, работающие в прикладной лаборатории фирмы, всегда готовы помочь в решении исследовательских или производственных задач, стоящих перед пользователями.

Определение аналитических характеристик спектрометров РФА на основе моделирования их сигнала

Савельев С.К.

ООО «Прецизионные технологии», Санкт-Петербург, e-mail:ssav@x-energo.com

В практике применения РФА возникает много ситуаций в которых требуется дать быстрый ответ на вопрос о возможности применения конкретного прибора для анализа определенного продукта и определения наилучших способов обработки получаемого сигнала для извлечения достоверной информации из полученных данных. В принципе эту задачу можно считать решенной. Однако применение на практике известных решений в условиях недостаточной квалификации персонала и при наличии естественных материальных и временных ограничений наталкивается на ряд проблем. В значительной степени решить эти проблемы можно максимально обобщив накопленный опыт в виде автоматизированных систем обработки информации. В работе описываются результаты применения разработанного автором программного комплекса X-Energo для решения обозначенных задач.

Определение таких характеристик анализа как воспроизводимость, предел обнаружения, фоновая концентрация и т.д. возможно на основе известных значений основной аппаратурной погрешности, интегральной чувствительности, контраста и времени экспозиции. Основную аппаратурную погрешность можно считать постоянной характеристикой определенного прибора, а вот остальные величины должны быть определены для каждого из определяемых элементов и для конкретных режимов измерения на выбранном приборе. В какой-то степени значение контраста и интегральной чувствительности (определяемые как правило не напрямую, а в результате пересчета) будут зависеть и от способа обработки сигнала. Опыт расчетного определения аналитических характеристик, реализованный в програмном комплексе X-Energo [1], показал его высокую эффективность для решения практических задач.

В данной работе описана часть X-Energo относящаяся к программе виртуального спектрометра. Данное программное обеспечение позволяет эффективно моделировать результирующий сигнал рентгеновского спектрометра с учетом всех особенностей работы реального устройства и на основе полученных данных определять метрологические характеристики анализа образца произвольного состава.

Кроме решения указанной задачи появляется возможность определения оптимальных режимов работы прибора для осуществления анализа определенного продукта, анализа влияния различных факторов на метрологические характеристики анализа.

Особо следует отметить, что применение описанного подхода возможно только на основе эффективной программной реализации, позволяющей даже пользователю низкой квалификации получать практически полезные решения. Программный комплекс X-Energo предоставляет пользователю мощный набор средств по генерации заданий, сохранению и анализу полученных результатов, повторному использованию ранее созданных данных.

1. *B.Kalinin, R.Plotnikov, S.Savelyev. Comparison of calculated and measured metrology characteristics of steel and alloy composition determination by portable X-ray spectrometers [5066-42], Proceedings of SPIE. Vol. 5066 Lasers for Measurements and Information Transfer 2002. 5-7 June 2002, St.Petersburg, Russia, p. 312-317.*

Применение рентгенофлуоресцентных анализаторов фирмы «Южполиметалл-Холдинг» для анализа различных объектов. Методическое и метрологическое сопровождение

Сазонов А.Г.

ЗАО «Южполиметалл-Холдинг», г. Москва, e-mail: analizator@list.ru

Основная сфера деятельности ЗАО «Южполиметалл-Холдинг» – разработка и изготовление рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных спектрометров (анализаторов). За 14 лет работы изготовлено более 500 анализаторов различных моделей - как универсального, так и специального назначения. Спектрометры разрабатывались в соответствии с техническими заданиями заказчиков, а объектами анализа являлись различные материалы: стали, сплавы на основе легких, цветных, благородных металлов, масла авиационных двигателей, различные объекты экологического мониторинга.

Большое количество анализаторов поставлено в крупные структуры, имеющие разветвленную сеть подразделений, выполняющих анализ однотипных объектов. В ряде случаев приборы попадают в подразделения, не имеющие лабораторий и профессиональных аналитиков, например, на таможенные посты. Квалификация пользователей не позволяет им разрабатывать методики количественного химического анализа (МКХА) под текущие задачи и гарантировать качество результатов анализа.

Поэтому, с целью эффективного использования оборудования было принято решение о целесообразности методического, метрологического и технического сопровождения приборов. Фактически мы создаем и передаем пользователям специализированные лабораторные комплексы, отвечающие современным требованиям к компетентности испытательных лабораторий (ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025).

В рамках этой концепции фирма выполняет следующие работы:

1. Изготовление спектрометров под задачи заказчика;
2. Изготовление необходимого вспомогательного оборудования;
3. Разработка и метрологическая аттестация МКХА в соответствии с требованиями ГОСТ 8.563 и ГОСТ Р ИСО 5725. Все передаваемые заказчику методики проходят экспертизу в ФГУ «Ростест-Москва»;
4. Включение в комплект программного обеспечения спектрометра программы для проведения внутреннего контроля качества КХА, адаптированной для применяемых пользователем методик;
5. Обучение операторов теории и практике работ на анализаторах, основам метрологии аналитического контроля;
6. Написание инструкций и методических пособий для повышения квалификации и актуализации знаний пользователей;
7. Разработка и изготовление совместно с ФГУП УНИИМ Государственных стандартных образцов состава;
8. Планирование и проведение межлабораторных сличительных испытаний;
9. Проведение по результатам внутреннего и внешнего контроля мониторинга технического и метрологического состояния парка приборов, эксплуатируемых во всех структурных подразделениях организации;
10. Планирование и своевременное проведение профилактических и ремонтных работ;
11. Представление всей информации о приборах на сайте «Виртуальная диагностическая лаборатория» (www.virtlab.ru).

Системы дистанционного контроля технического и метрологического состояния рентгенофлуоресцентных анализаторов

Саонов А. Г., Шабля А. О.

ЗАО «Южполиметалл-Холдинг», Москва, e-mail: analizator@list.ru

В настоящее время в крупных структурах с рассредоточенными пунктами проведения измерений эксплуатируются сотни единиц измерительных комплексов рентгеноспектрального анализа элементного состава веществ и материалов – рентгенофлуоресцентных анализаторов (далее – РА).

Поддержание технического и метрологического состояния РА, играющих зачастую ключевые роли в технологических процессах, осуществляемых такими организациями, является в том числе и вопросом безопасности, например, в таможенном контроле – экономической, в пробирном надзоре – безопасности потребительского рынка, а в авиации – физической безопасности пассажиров.

В этих условиях закономерным является желание Заказчика оперативно отслеживать и поддерживать состояние парка принадлежащих ему приборов. Обеспечению такой возможности послужило создание и внедрение специалистами ЗАО «Южполиметалл-Холдинг» в 2002–2005 гг. комплексных отраслевых систем контроля (ОСК) как совокупности организационной, технической и метрологической составляющих, в каждом случае оптимизированных под требования конкретной структуры.

В настоящее время такие системы успешно функционируют в структурах Федеральной таможенной службы России, Российской Государственной пробирной палаты, гражданской авиации России.

Организационная часть ОСК включает в себя разработку и контроль выполнения регламентных работ по учету, контролю состояния и восстановлению единиц РА в структуре организации-заказчика.

В рамках **метрологической составляющей** системы осуществляется разработка и метрологическая аттестация методик количественного химического анализа на основе *ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»* и отраслевых стандартов, принятых в организации.

Наконец, **техническая часть** состоит из разработки, внедрения и технической поддержки ряда программных продуктов:

- Корпоративный web-сайт, являющийся ядром системы и используемый для хранения данных и распределения информационных потоков;
- Программный комплекс «Анализатор», поставляемый каждому пользователю РФА и обеспечивающий все процедуры первичного расчета и пересылки данных на сайт;
- Программный комплекс «Эксперт», используемый экспертами ОСК для итоговой обработки результатов и создания отчетов.

В своих базовых элементах разработанная схема реализации ОСК является универсальной и может применяться во множестве областей, где имеется разветвленная структура организации с распределенными пунктами инструментального контроля – в экологии, санитарии, на больших технологических производствах и т.д.

Компактный высокочувствительный рентгеновский спектрометр на базе источника поляризованного излучения

*Турьянский А.Г., Сенков В.М., Михин О.В.
Институт рентгеновской оптики, Москва, e-mail: iroptic@list.ru*

Разработана экспериментальная схема компактного полупроводникового рентгеновского спектрометра для высокочувствительной рентгеновской спектрометрии. Повышение чувствительности обусловлено применением поляризованного рентгеновского излучения для возбуждения анализируемого объекта. В качестве поляризатора применялись кристаллы алмаза, в которых Брегговский угол для рефлекса (311) на линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ составляет 45.78° . В этом случае реализовывалась возможность регистрации вторичного излучения под углом 90° между падающим и вторичным пучками. При этом интенсивность излучения, рассеянного объектом исследования, близка к 0.

Схема содержит микрофокусный источник излучения, поликапиллярную полулинзу, алмазный монохроматор и энергодисперсионный полупроводниковый Si-детектор флуоресцентного излучения. В качестве источника использовалась трубка с Cu-анодом мощностью 30 Вт. Размер фокуса источника и фокусное расстояние полулинзы составляли соответственно 25 мкм и 2 мм. Интенсивность прямого пучка, содержащего характеристические линии и тормозной спектр при напряжении 10 кВ достигала 2×10^8 фот/с. Поляризованный пучок формировался с помощью алмазного монохроматора с коэффициентом отражения до 14% на рефлексе (311). При настройке на спектральную линию $\text{CuK}_{\alpha 1}$ расчетная степень поляризации составляла 99,98%. При измерении флуоресцентного спектра тест-объектов в плоскости перпендикулярной плоскости поляризации достигнуто уменьшение на два порядка уровня фонового сигнала.

Двухволновая рентгеновская рефлектометрия слабо возмущенных слоистых наноструктур

*Турьянский А.Г., Сенков В.М., Цехош В.И., Пиришин И.В., Герасименко Н.Н.
Институт рентгеновской оптики, Москва, e-mail: iroptic@list.ru*

Рентгеновская рефлектометрия, проводимая на монохроматическом излучении, широко используется в настоящее время для исследования сверхгладких слоев нанометровой толщины. При этом ширины переходных слоев не должны превышать 1-2 нанометра. При дальнейшем увеличении шероховатости осцилляции на рефлектограммах размываются и не поддаются математической обработке.

В настоящей работе рефлектометрические измерения проводились одновременно на двух длинах волн - CuK_α и CuK_β . Это дало возможность исследовать слои, границы которых имеют диффузионный характер шириной несколько нанометров. В качестве образцов первого типа были изучены ионно-имплантированные слои на основе кремния. В качестве образцов второго типа были исследованы слои силицидов никеля, полученные отжигом пленок никеля на кремниевой подложке.

Результаты исследования показали, что рефлектограммы, соответствующие измерению на одной длине волны, имеют практически не наблюдаемые осцилляции. В случае измерения на двух длинах волн осцилляции в угловых зависимостях отношения коэффициентов отражения R_α / R_β отчетливо проявляются и поддаются обработке. Здесь R_α и R_β - коэффициенты отражения рентгеновского излучения структур на линиях CuK_α и CuK_β соответственно.

Современное дифрактометрическое оборудование компании Thermo Scientific

Чижов П.С.

ООО «Термо Техно., Россия, 101831, Москва, Колпачный пер., 9а, офис 404,
e-mail: pavel.chizhov@thermot techno.ru

Развитие порошковых дифрактометров в настоящее время, в основном, направлено на достижение следующих целей:

- 1) Увеличение разрешения дифрактометра
- 2) Повышение экспрессности анализа
- 3) Универсализация дифрактометров (быстрое переоборудование инструмента для решения специфических экспериментальных задач).

Реализацию первых двух положений обычно связывают с улучшением характеристик источника излучения и детекторов. Важным этапом при этом явилось создание необслуживаемых энергодисперсионных детекторов (устанавливаются на дифрактометры Thermo ARL X'tra). Применение таких детекторов позволяет исключить монохроматизирующие оптические элементы (дискриминация белой части спектра, флуоресцентного излучения и К β осуществляется электронно) и, таким образом, значительно увеличить регистрируемую интенсивность вторичного пучка. Эффективное охлаждение 5-ступенчатым модулем Пельтье снижает внутренний шум детектора до 0.1-0.5 имп/сек, что приводит к резкому росту соотношения «сигнал/шум». С другой стороны, за счет высокой интенсивности сигнала возможно увеличение радиуса гониометра с соответствующим уменьшением инструментальной полуширины рефлексов (до 0.04° 2 θ).

Универсализация X'tra достигается за счет применения модульной конструкции и большого количества разнообразных приставок для решения специальных задач (эксперименты при нагревании, изменение геометрии, регистрация полюсных фигур и т.п.). Применение вертикального гониометра $\theta - \theta$ геометрии облегчает как установку приставок, так и пробоподготовку. Дифрактометры X'tra, таким образом, эффективны для решения широкого круга исследовательских и технологических задач.

В некоторых случаях (промышленность, прикладная наука) необходимо дальнейшее увеличение экспрессности анализа, причем как элементного, так и дифрактометрического. Для решения этой проблемы предназначен прибор Thermo ARL 9900 Workstation, совмещающий $\theta - \theta$ дифрактометр и рентгенофлуоресцентный спектрометр с верхним расположением источника. При этом все оптические элементы (как флуоресцентной, так и дифрактометрической части) находятся в вакууммируемом танке, что позволяет избежать поглощения первичного и вторичного пучков в воздухе и достигнуть высокой стабильности измерений.

Дополнительно в докладе будут обсуждены опыт применения дифрактометрического оборудования «Thermo Scientific» для решения ряда исследовательских и производственных задач.

Высокочувствительный рентгено-флуоресцентный анализ растворов с использованием сорбционной накопительной микросистемы

*Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., *Кумахов М.А. **Цизин Г.И.*

Институт геохимии и аналитической химии им.В. И. Вернадского, ГЕОХИ РАН, г. Москва, e-mail: khamiz@geokhi.ru

**Институт рентгеновской оптики, г. Москва*

***Московский государственный университет (МГУ) им. М. В. Ломоносова*

Энерго-дисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДФФА) - распространенный метод, применяемый для определения содержания металлов в различных средах с относительно высокими концентрациями целевых компонентов. Пределы обнаружения метода при анализе растворов не ниже десятков мг/л. В то же время, современные нормативы в области охраны окружающей среды, а также требования, предъявляемые к аналитическому обеспечению многих технологических процессов и исследовательских работ, ставят задачу создания широкодоступных приборов с существенно более низкими пределами обнаружения. Сочетание рентгенофлуоресцентного анализа и предварительного концентрирования определяемых элементов с помощью накопительных сорбционных микросистем (концентраторов многократного использования), устанавливаемых в анализируемые потоки или растворы ограниченного объема, представляется перспективным подходом для решения указанной проблемы [1].

Для создания концентраторов использованы многоканальные поликапиллярные структуры, разработанные в Институте рентгеновской оптики (ИРО). Каждый из сотен тысяч микроканалов содержит одну микрогранулу сорбента [2]. Микрогранулы сосредоточены в одном из торцов поликапиллярной структуры и образуют активный сорбционный слой. В качестве сорбционных материалов использованы катиониты, сорбенты типа "Полиоргс", а также сорбент ДЭТАТА, содержащий диэтилендиаминтетраацетатные группировки.

Прибор, созданный в ИРО, представляет собой рентгенофлуоресцентный анализатор (РФА), состоящий из двух блоков: накопительного и измерительного. В накопительном блоке анализируемый раствор с помощью встроенного насоса в течение определенного времени прокачивается через ячейку, в которой установлены концентратор, а также ультразвуковой активатор. Концентратор переносится в измерительный блок для снятия РФА спектра. По измерениям интегральных интенсивностей полос спектров, полученных для разных значений времени накопления, строятся кинетические кривые для каждого из определяемых компонентов. После проведения эксперимента, накопительная ячейка регенерируется лот для повторного использования.

Построена и апробирована математическая модель процесса концентрирования. С использованием указанной модели предложен кинетический метод анализа многокомпонентных растворов, содержащих микропримеси цветных и тяжелых металлов. Показана возможность снижения на несколько порядков пределов обнаружения элементов при энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе растворов.

1. *Khamizov R. Kh., Kumakhov M. A., Nikitina S, V.,* Proceed. SPIE, 2005. V. 4953. P. 151 - 1592. Патент РФ № 2096353, опублик. 20.11.1997.

2. Patent USA 7,271,895, Publ.18.09.2007

Система регистрации и обработки рентгеновского излучения в электронно-зондовом микроанализе

*Шевцова С.И., Козаков А.Т., Пляка П.С., Никольский А.В.
Южный федеральный университет, НИИ физики,
г. Ростов-на-Дону, e-mail: shevtsov@ip.rsu.ru*

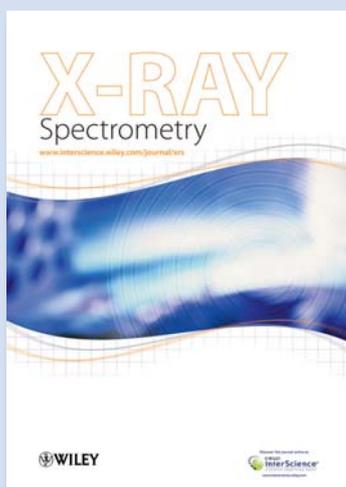
В настоящей работе представлен опыт модернизации системы регистрации и обработки рентгеновского излучения в растровом электронном микроскопе-микроанализаторе Камебакс-микро, (1980-е, Франция), которая позволяет длительную эксплуатацию прибора с использованием современных информационных технологий. Аналитическая часть микроскопа-микроанализатора в нашем варианте представлена тремя кристалл-дифракционными спектрометрами набором сменных кристаллов.

Модернизация микроскопа-микроанализатора осуществлялась в несколько этапов. Одним из существенных этапов является переход на цифровую фотографию. Считывание видеосигнала (или рентгеновского излучения) производится контроллером Advantech PCI-1716 и преобразуется в bmp-файл (~2 Мб). Аналогичный подход для получения изображений с помощью цифровых технологий реализован нами для оже-спектрометра ЭСО-3.

Другим существенным этапом модернизации явилась полная замена фирменного микроконтроллера на новый, разработанный собственными силами. Обмен данными и командами между компьютером и контроллером осуществляется по интерфейсу RS-232 через СОМ-порт. В микроконтроллере реализован счет рентгеновских импульсов в трех каналах, независимое управление пятью шаговыми двигателями, позволяющее устанавливать позиции спектрометров и столика образцов, выполнять стандартную подготовку оборудования, записывать спектры и распределения с непосредственным on-line их наблюдением, проводить статистические измерения. Управление 3-мя реверсивными двигателями и сенсорами положения обеспечивает смену кристаллов в спектрометрах и их оптимальную установку с помощью нахождения максимума интенсивности. В программах управления оборудованием, сохранения и обработки информации, написанных на языке Delphi в системе Window, максимально использованы современные возможности ЭВМ и многолетний непосредственный опыт работы на микроскопе-микроанализаторе.

X-RAY Spectrometry

ONLINE SUBMISSION
AND MANUSCRIPT
TRACKING AVAILABLE



EDITOR-IN-CHIEF

PROFESSOR R. VAN GRIEKEN

E-mail: rene.vangrieken@ua.ac.be

NEWS EDITOR

PROFESSOR K. SAKURAI

E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

ASSOCIATE EDITORS

North America – DR G. HAVRILLA

E-mail: havrilla@lanl.gov

South America –

PROFESSOR H. J. SÁNCHEZ

E-mail: jsan@famf.unc.edu.ar

China – PROFESSOR LIQIANG LUO

E-mail: luoliqiang@ccsd.org.cn

Japan – PROFESSOR J. KAWAI

E-mail: jun.kawai@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

Readership: Chemists • Physicists • Industrial analysts • Researchers involved in environmental, biological, archaeological and surface analysis

- 6 issues a year of highly-cited research from leading global institutions
- Covers advances in techniques, methods and equipment, including latest synchrotron developments
- Reviews, tutorial articles and special issues on emerging topics
- Major sponsor of the European X-Ray Spectrometry Association
- The only international journal dedicated to the field

Most Cited Articles

- Quantitative non-destructive determination of trace elements in archaeological pottery using a portable beam stability-controlled XRF spectrometer (Vol. 35, No. 1)
- Theoretical influence coefficients for correction of matrix effects in x-ray fluorescence analysis of intermediate-thickness samples (Vol. 35, No. 2)
- New insights into the colour origin of archaeological Egyptian blue and green by XAFS at the CuK-edge (Vol. 35, No. 2)

Recent Hot Articles

- Chemical and phase characterisation of ceramic pigments (Vol. 36, No. 2)
- Honey characterization by total reflection x-ray fluorescence: evaluation of environmental quality and risk for the human health (Vol. 36, No. 4)
- The use of a European coinage alloy to compare the detection limits of mobile XRF systems. A feasibility study (Vol. 36, No. 3)
- Total reflection x-ray fluorescence analysis – a review (Vol. 36, No. 5)

Look out for these 2008 Special Issues

- XRS in Medicine
- Proceedings of the 2007 PIXE Conference
- XRS for Cultural Heritage
- XANES/X-Ray Adsorption

For latest information on journal content and details on how to subscribe, an online sample copy and manuscript submission, please visit



www.interscience.wiley.com/journal/xrs

Keep up-to-date with the latest Table of Contents

Sign up for RSS* Feeds

Click on the orange icon, which will open a specially formatted page showing the RSS TOC, along with a description of what it is and how to "subscribe" to the feed.



Sign up for content alerts

and automatically receive table of contents e-alerts directly to your desktop

Simply visit www.interscience.wiley.com/journal/xrs and click on **"Set E-Mail Alert."**

Citation and Author Manuscript Tracking

Allows readers to view published works that have cited the article they are currently reading from content on Wiley InterScience and other publisher sites. This feature includes links to citations from other CrossRef® publishers that offer this capability.

Authors of accepted articles are able to track the status of their article through the production process to its publication.

Citation Exportation

Readers can now download citations and abstracts from *X-RAY Spectrometry* articles directly into reference management software, such as EndNote™.



www.interscience.wiley.com/journal/xrs

Look out for these related Wiley resources

Wiley's
World of
Analytical
Science

Helping researchers in chemistry, life science, environmental science, medical and pharmaceutical science discover more....

www.interscience.wiley.com/analytical-science

Journals
Databases
Backfile Collection
Free Access Websites
Free Magazines
Online Books

WILEY-VCH
WILEY-BLACKWELL

FREE ACCESS

brought to you by WILEY

spectroscopyNOW.com
On Your Wavelength

All the Major Spectroscopy Techniques
Under One Roof

New look New features New channels

Atomic Raman
Infrared Ultraviolet
Mass Spectrometry X-ray
MRI Chemometrics & Informatics NEW
NMR Proteomics

Sign up to receive your **free** monthly email newsletters in your area of interest.
www.spectroscopynow.com/register

book mark it now
www.spectroscopynow.com

FREE ACCESS

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абросимова Г.Е.	203
Авдонин В. В.	136
Айсуева Т. С.	24
Александров Б. Л.	186,187
Александров С. М.	137,138
Александрова Э. А.	186,187
Алехова Т. А.	188
Алешин В. А.	183
Алисин В.В.	206
Алов Н. В.	10,25
Антонов А. В.	26
Антошин М. К.	29
Анчаров А. И.	213
Арбузов А. Б.	119
Аронин А. С.	203
Артёмова Е. В.	189
Архипов С. Н.	224
Аульченко В. М.	37
Афанасьев М. С.	233
Ашихмина Н. А.	164

Б

Бааке О.	27
Байгалмаа Р.	60
Бакалейников Л.А.	173
Бакиева О.Р.	216
Банарь С.А.	117
Баранов Е. О.	28,102
Бархина Т. Г.	139
Батрак И. К.	29
Батурин А.А.	102
Бахвалов А. С.	215,224,225
Бахтиаров А. В.	11,30
Бахтин А. В.	31
Беккхофф Б.	27
Белозерова О. Ю.	140,141
Белявцев Е. П.	229
Березовская Л. Ю.	206
Бессонов Е. В.	226
Бичаев В. Б.	96
Блажевич А. В.	107,241
Блохина Е. С.	32,33
Богатиков О.А.	164
Болотоков А.А.	236,242,244
Борзенко А.Г.	34,70,85

Борисов В. А.	188
Борходоев В. Я.	35,190
Брытов И. А.	13,36
Бубнов М.М.	149
Бугаев Е.А.	84
Бугай А.Н.	150
Булкин А. Е.	243,244,245
Буров С.В.	200
Бутенко Т.И.	192
Бухтияров В.И.	199
Буяновская А.Г.	115

В

Вазина А. А.	37,70
Ван К. В.	136,152
Варакин В. Н.	195
Васильев А. Л.	21
Васильева Л. А.	38
Васильков Р. Т.	227
Ведринский Р. В.	228
Великохатский Д. А.	197
Веригин А. А.	76,229,248
Вершинина Н. В.	39
Витер И. П.	57
Владимирова Л. И.	28,93
Вовк Е. И.	199
Волков А. И.	25
Воронина Р. Д.	195
Вотьяков С. Л.	123

Г

Гай Д.Е.	216
Гаршев А. В.	153
Гасенкова И. В.	142,143
Гелевер В.Д.	230
Герасименко Н. Н.	254
Глазкин В. И.	79
Гнесин Б. А.	145
Гнесин И. Б.	145
Гоганов Ал. Д.	231
Гоганов Д. А.	231
Голованова В. Е.	139
Гольдштрах М. А.	31
Гончаренко И. М.	200
Горбунов М. С.	40,102
Горностаева Т. А.	144,164
Григорьев А. В.	21

Григорьева Г. В.	192
Григорьева И. В.	41
Гринштейн И. Л.	38,232
Груздева А. Н.	256
Гуничева Т. Н.	42,94
Гурылев Э. А.	38
Гурьянов А. Н.	149
Гущин М. Ю.	139

Д

Дабагов С. Б.	14
Давыдов А. А.	227
Дарьин А. В.	43
Дзвонковский С. Л.	115
Домашевская Э. П.	191
Домрачева Я. В.	146
Дороватовский П. В.	109
Дробот Н. Ф.	159
Дроздов В. А.	119
Дроздова Н. Ф.	196
Дубин А. Д.	242
Дубровская Г.Н.	192
Дуденко А. И.	67
Дудникова В. Б.	178
Дуймакаев Ш.И.	44,45,52,104, 107,133

Е

Егоров В. К.	233,234
Егоров Е. В.	233,234
Екимова Н. И.	147
Елохин В. А.	224
Ензингер В.	27
Еремеев Р. В.	189
Еремкин В.В.	183
Еритенко А. Н.	126,127,128
Ермолинская В. А.	224
Ерохина М. А.	46
Ефимова Ю. А.	154

Ж

Жаворонков Н. В.	227
Жалсараев Б. Ж.	47,48
Жариков Е. В.	198
Жукова П. Н.	193

З

Забелин А. А.	37
Загородний В. В.	49,50

Загустина Н. А.	188
Зайцев В. А.	30
Зайцева А. В.	30
Заморянская М. В.	146,173,194
Захаров А. В.	235
Заяц Г. В.	79
Зверева В. В.	51,120
Звонков А. Д.	243,244,245
Змиенко Д. С.	148
Золотов Ю. А.	20
Зоров Н. Б.	195
Зотов К. В.	149
Зубарева Н. Б.	210
Зудков М. Н.	227
Зузаан П.	60

И

Ибраимов Н. С.	236,243,244, 245
Иваненко Н. Б.	31
Иванов А. С.	180
Иванов М. В.	38
Игнатова Ю. А.	44,45,52,104
Ильин А. В.	196
Ильин Н. П.	29,41,53,54
Илясов В. В.	197
Искусных Н. А.	172
Исхакова Л. Д.	149,198,206
Ишметьев Е. Н.	25
Ищенко А. А.	26,31

К

Казанцев А.Е.	219
Калинин Б. Д.	55,56,96,97
Калиниченко Т. Г.	150
Калинкин А. В.	199
Каменев А. И.	57
Каминский Е. Ю.	58,59
Канакин С. В.	151,237
Карабцов А. А.	147
Каривай А.	60
Карманов В. И.	61,62
Карманов Н. С.	151,169,237
Карпов Ю. А.	80
Карпукова О. М.	46,111
Карташов П. М.	164
Квон Р. И.	199
Клейн А.	27
Клэк В.	32

Клинкова Л. А.	152	Крюков И. И.	165,177,208
Клочкова И. Б.	231	Кубанкин А. С.	202
Кнотько А. В.	153	Кудренко Е. А.	203
Князев Б. Б.	76	Кузнецов Ф. А.	27
Ковтун А. П.	63,64,107	Кузнецова О. В.	65
Кодолов В.И.	217	Кузьмина Н. П.	113
Кодолова В.В.	217	Кузьминых В. А.	229,248
Козаков А. Т.	182,183,257	Кузьмичева Г. М.	154
Козинкин А. В.	221	Кузяков Ю. Я.	195
Козлов В. А.	110,132	Куликова И. М.	158
Козловский С. С.	231	Кулипанов Г. Н.	37
Колесникова Е. В.	146	Кумахов М. А.	15,242,243, 244,245,256
Колесникова М. О.	154	Куприянова Т. А.	37,70,71,72,75 85,88,90,121, 159,166
Колесов Г. М.	238	Курбанов К. Р.	204,205,209
Колмогоров Ю. П.	37	Курганова А. Е.	73
Колубаев А. В.	200	Кучерявых Г. Г.	196
Колубаев Е. А.	200	Л	
Кондратьев А. А.	132	Лаврентьев Ю. Г.	16,157,160,161
Конилов А. Н.	175	Лаврищев С. В.	149,198,206
Конников С. Г.	194	Ланина Н. Ф.	37
Кононкова Н. Н.	155,167,176	Лаштабега О. О.	114,118
Константинов Г. К.	63	Левенец В. В.	74
Коншин В. В.	116	Левичева Е. Н.	120
Коншина Д. Н.	116	Лескова Н. В.	162
Копорулина Е. В.	164	Летягин В. П.	37
Коржова Е. Н.	65,66,132	Липатов Д. С.	149
Кориш Е. Х.	156	Лихачёв М. Е.	149
Корнеев А. Е.	148	Лихолобов В. А.	119
Корнеев В. Н.	37	Лихушина Е. В.	236
Корнеев О.Ю.	59	Лобанов Н. Н.	109
Коробейников С. И.	224,225	Ловчиновский И. Ю.	154
Коробейникова Л. П.	224,239, 240	Логинова И. Ю.	120
Королёва Г. П.	141	Ломонова Е. Е.	206
Королюк В. Н.	157,161	Лоренц А. Л.	238
Коротаев А. Д.	172	Лукьянченко Е. М.	246
Косинова М. Л.	27	Лютцау А. В.	243,244,245
Костровицкий С. И.	180	Лямина О. И.	70,71,72,75, 90,121
Котелкин А. В.	243,244,245	М	
Котляр А. В.	192	Магазина Л. О.	164
Котова И. Ф.	142	Маджара Е. О.	76,229,248
Кочергин А. И.	227	Маевский Е. И.	37
Кочур А. Г.	67	Майорова Е. Н.	68
Кравцова Р. Г.	168	Макаревич А. М.	113
Кравчик А. Е.	201		
Краснолуцкий В. П.	107,241		
Крекнин Ю. С.	68		
Кренев В. А.	159		
Криволицкая И. А.	69		

Максимов В. Н.	77,78	Никитина В. Г.	111
Малюков Б. А.	207,227	Никифоров И. Я.	197
Мандрыгин В. В.	79	Николаев В. И.	224,225
Манилова Е. П.	208	Николайчик В. И.	152
Манушкин А.А.	37	Никольский А. В.	257
Маньшев Д. А.	72	Никольский А. П.	91
Мартынов А. М.	131	Никулина И. Г.	170
Марьина Г. Е.	80	Новиков Б. В.	146
Матаев М. М.	209	Новикова М. П.	29,41
Матвеев Д.Б.	243,244,245	Новиковский Н. М.	107,228,241
Медков М. А.	163	Новожилова Т. Ю.	188
Метелев А. Ю.	81	Ноздрачев Е. А.	92
Механикова И. В.	170	Норицын С. И.	82
Минюк П. С.	35	Носова Е. Б.	31
Митькина Е. Б.	67		
Михайлова Т. Л.	82	О	
Михайлов И. Ф.	83,84	Овчинников С. В.	172
Михайлова И. В.	84	Одинец Е. В.	62
Михеев Н. Н.	210	Окунева Г. Н.	120
Михеева Т. Н.	101	Омельник А. П.	74
Михин О. В.	253	Орлова Л. И.	79
Мишукова Е. В.	57	Осколок К. В.	87,89
Можаров С.А.	85	Осмаков А. С.	201
Моисеенко Т. Н.	213	Островская В. М.	71,72,90
Молчанов В. П.	163		
Молчанова Е. И.	86,247	П	
Моногарова О. В.	87,89	Павлинский Г. В.	17,28,40,93, 102
Моргунова А. А.	88	Павлова Л. А.	168,169,170
Мосичев В. И.	96,97	Панов В. А.	206
Москвитина Е. Н.	195	Пантуев В. С.	227
Мохов А. В.	144,164	Панькин Н. А.	112
Мошков В. Ю.	172	Паньков С. Д.	103
Мошников Ар. В.	165,177	Папантонопуло А. Н.	37
Мурин А.В.	211	Парадина Л. Ф.	170
Мусаева Б. В.	186,187	Пашис А. В.	199
Муханова А. А.	71,75,88,166, 171,175	Пашкова Г.В.	42,94
Мухуров Н. И.	142	Первеев Р. И.	90
Н		Перекопайко Н. А.	226
Найда О. В.	37	Перетяжко И. С.	169
Наймушина Е.А.	211	Першин Н. В.	95,96,97
Насонов Н. Н.	212	Петров В. Г.	98
Натансон П. К.	155,167	Петров Д. Б.	175
Наумик А. И.	76,229,248	Петров И. Д.	67
Некрасов А. Н.	145	Петухов В. П.	99
Немчинова Н. В.	179	Пиксина О. Е.	214
Нигматулина Е. Н.	157	Пилюгин С.М.	171
Низамутдинова Н. Р.	108	Пинжин Ю. П.	172
Низовский А. И.	119,199,213	Пиршин И. В.	254

Плотников А. Д.	188	Свечникова Т. Е.	143
Плотников Р. И.	36	Сенин В.Г.	178
Пляка П. С.	257	Сенков В. М.	253,254
Подгорная Е. Б.	100	Сергеев Ю. И.	55
Полаковски Б.	27	Синийчук А. А.	242
Полякова Н. В.	101	Сиротинкин В. П.	109
Пономаренко В. О.	63,64,107,240	Смагунова А. Н.	65,66,110,111, 132
Попова Т. Б.	173	Смирнов М. Ю.	199
Портной А. Ю.	102	Смоланов Н. А.	112
Потапов С. С.	213	Смотраков В. Г.	183
Потапова Л.А.	103	Снопатин Г. Е.	73
Походня И. К.	61,62	Совков В. Б.	224
Прекина И. М.	104,133	Соколов А. Д.	25
Привалова П. А.	129	Соловьев Б. В.	69
Пунин Ю. О.	215	Сорокина Н. М.	113,114,118
Пустовгар Е. А.	153	Сорочинская М. А.	44,45,52,104
Пшеничная И. А.	129	Статкус М.А.	20
Пшеничный Г. А.	59	Ставицкая М. В.	66
Пьянкова Л. А.	215	Стеблевская Н. И.	163
Р		Степанова И. А.	148
Разномазов В. М.	63,64,107,241	Степович М. А.	106,210
Ревенко А. Г.	19,105	Субботин К. А.	198
Ревенко В. А.	249	Суворова Л. Ф.	179,180
Редькин А. Ф.	166	Сульянов С. Н.	109
Репникова Ю. Н.	103	Суляева В. С.	27
Рехарская Е. М.	85	Сурнин Д.В.	216
Ринчинова Ж. Ш.	48	Сутурин А. Н.	170
Рогульский Ю. В.	150	Сухоруков В. Л.	67
Родченко М. Б.	186,187	Сучков А. И.	73
Рожкова Н. А.	170	Т	
Романенко И. М.	174,175	Таланова В. Н.	115
Романов А. В.	106	Тараборкин Л. А.	61
Рощина И. А.	176	Темердашев З. А.	114,116,118
Ружников С. Г.	214	Теребова Н.С.	217
Румянцев Ю. М.	27	Терехина Н. В.	117
Рыбалко Е. Д.	59	Терехов В. А.	218
Рыбников А. И.	165,177,208	Титов А. Т.	119
С		Тихомирова Т. И.	118
Савельев С. К.	250	Толмачев И. А.	100
Савина Е. А.	169	Толочко Б. П.	37,200
Сазонов А. Г.	251,252	Трапезников В.А.	219
Салов Д. И.	114,116	Тренихин М. В.	119
Санина Н. Б.	140	Тронева М. А.	137,138
Сапунов Р. В.	111	Тронева Н. В.	181
Сарычев Д. А.	63,107,228, 241	Трохаченкова О. П.	26
Сафарова В. И.	108	Трубачев А.В.	98
		Трунова В. А.	27,37,51,120

Турьянский А. Г. 253,254

У

Улм Г. 27
Усова Л. В. 157,160,161
Ушеров А. И. 25

Ф

Файнер Н. И. 27
Федоров В. В. 86,247
Феофилов И. В. 213
Филиппов М. Н. 71,72,75,106,
121,159,167
Филиппов С. А. 196
Финкельштейн А. Л. 130
Флегонтова Е. Ю. 173
Фомичев С. В. 159
Фурсов А. В. 76,248

Х

Хадисова Ж. Т. 186,187
Хакимова Г. Р. 108
Хамизов Р. Х. 256
Хаханов С. Н. 188
Хижун О. Ю. 62
Хиллер В. В. 122,123
Химченко С. В. 124,125
Холзаков А.В. 219
Хоменко Е. В. 99
Хоффманн П. С. 27

Ц

Цаган-Манджиева Д. 146
Цветянский А. Л. 44,45,52,104,
126,127,128
Целищев И. В. 129
Цельмович В. А. 220
Цехош В. И. 254
Цизин Г. И. 20,114,118,
256
Цимакуридзе О. В. 56

Ч

Черезов Н. К. 231
Черноок С. Г. 149
Чернышев А. Е. 26
Четвертакова О. Ф. 112
Чеченин Н. Г. 99
Чечина А. А. 98

Чижев П. С. 226,255
Чижова Е. В. 224
Чистяков В. М. 129
Чубаров В. М. 130
Чуманов В. Я. 99
Чупарина Е. В. 131,170

Ш

Шабанова И.Н. 211,217,219
Шабля А. О. 252
Шайдулина Г. Ф. 108
Шарафутдинов М. Р. 37
Швачко О. В. 221
Шевцова С. И. 182,183,257
Шимараев М. 59
Широкова Е. В. 210
Шкловер В. Я. 21,70,188
Шмелева Е. И. 65,132
Шполянский А. Я. 133
Шуняев К. Ю. 82
Шур Е. А. 167

Щ

Щекотихин С. П. 235
Щур А. А. 74

Э

Экспериандова Л. П. 124,125

Я

Явдошин И. Р. 62
Якимов И. С. 214
Яковлев Д. А. 180

СОДЕРЖАНИЕ

Михаил Арнольдович Блохин (1908-1995)	3
--	----------

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение <i>Алов Н.В.</i>	10
Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием рассеянного излучения <i>Бахтияров А.В.</i>	11
Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (Новые технологии и новые применения) <i>Брытов И.А.</i>	13
On Extreme X-Ray Focusing: From Micro- down to Nano-Guiding <i>Dabagov S.B.</i>	14
Новое поколение рентгеновских аналитических инструментов на базе поликапиллярной оптики <i>Кумахов М.А.</i>	15
Рентгеноспектральный микроанализ в геологии: новые тенденции <i>Лаврентьев Ю.Г.</i>	16
Современная теория формирования рентгенофлуоресцентного аналитического сигнала <i>Павлинский Г.В.</i>	17
Особенности применения РСА для исследования материалов культурного наследия <i>Ревенко А.Г.</i>	19
Рентгенофлуоресцентный анализ растворов: расширение возможностей метода за счет концентрирования <i>Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А.</i>	20
Современные методы электронно-зондового микроанализа <i>Шкловер В.Я., Григорьев А.В., Васильев А.Л.</i>	21

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Оценка правильности результатов рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов по программе GeoPT <i>Айсужева Т.С.</i>	24
Применение РФА для непрерывного контроля состава железорудных смесей в производстве агломерата <i>Алов Н.В., Волков А.И., Соколов А.Д., Ишиметьев Е.Н., Ушеров А.И.</i>	25
Рентгенофлуоресцентное определение рения(VII) с экстракционным концентрированием металла нейтральными экстрагентами на твердом носителе <i>Антонов А.В., Чернышев А.Е., Трохаченкова О.П., Ищенко А.А.</i>	26

Определение химических связей в тонких слоях карбонитрида бора BC_xN_y с помощью XPS и TXRF-NEXAFS методов	
<i>Бааке О., Хоффманн П.С., Ензингер В., Клейн А., Беккхофф Б., Полаковски Б., Улм Г., Трунова В.А., Косинова М.Л., Суляева В.С., Румянцев Ю.М., Файнер Н.И., Кузнецов Ф.А.</i>	27
Зависимость аналитического сигнала от размера частиц при рентгенофлуоресцентном анализе осадков отработанных авиационных масел	
<i>Баранов Е.О., Владимирова Л.И., Павлинский Г.В.</i>	28
Альтернативный метод рентгенофлуоресцентного анализа порошков	
<i>Батрак И.К., Ильин Н.П., Антошин М.К., Новикова М.П.</i>	29
Возможности РСФА по способу стандарта – рассеянного излучения в системе аналитического контроля производства драгоценных металлов	
<i>Бахтияров А.В., Зайцев В.А., Зайцева А.В.</i>	30
Рентгенофлуоресцентный контроль состава и стабильности газочувствительных материалов на основе тонких пленок из смесей этиопорфиринов меди (II) и кобальта (II)	
<i>Бахтин А.В., Гольдитрах М.А., Носова Е.Б., Иваненко Н.Б., Ищенко А.А.</i>	31
Практика микро-РФА: от анализа микроструктуры до сканирования макрообъектов	
<i>Блохина Е.С., Klöck W.</i>	32
Рентгеноспектральный анализ многослойных многокомпонентных ненасыщенных покрытий: теоретические основы и практическое приложение	
<i>Блохина Е.С.</i>	33
Пробоподготовка в РФА	
<i>Борзенко А.Г.</i>	34
РФА озерных осадков для исследования геохимических показателей палеоклимата Северо-Востока России	
<i>Борходоев В.Я., Минюк П.С.</i>	35
Экспрессная идентификация материалов	
<i>Брытов И.А., Плотников Р.И.</i>	36
Элементный состав как маркер патологической трансформации наноструктурного каркаса биологической ткани	
<i>Вазина А.А., Аульченко В.М., Забелин А.А., Колмогоров Ю.П., Корнеев В.Н., Кулипанов Г.Н., Куприянова Т.А., Маевский Е.И., Манушкин А.А., Ланина Н.Ф., Летягин В.П., Найда О.В., Папантонопуло А.Н., Толочко Б.П., Трунова В.А., Шарафутдинов М.Р.</i>	37
Определение фосфора в фосфорорганических соединениях рентгенофлуоресцентным методом	
<i>Васильева Л.А., Гринштейн И.Л., Гурьев Э.А., Иванов М.В.</i>	38
Рентгеноспектральный анализ материалов, используемых в узлах трения	
<i>Вершинина Н.В.</i>	39
О формировании фона в длинноволновой области рентгеновского спектра флуоресценции	
<i>Горбунов М.С., Павлинский Г.В.</i>	40
Рентгенофлуоресцентный анализ окислов и солей по относительным интенсивностям линий компонентов	
<i>Григорьева И.В., Ильин Н.П., Новикова М.П.</i>	41
Информативность рентгенофлуоресцентного анализа порошков сухого молока	
<i>Гуничева Т.Н., Пашкова Г.В.</i>	42

Сканирующий рентгенофлуоресцентный микроанализ геологических образцов с использованием синхротронного излучения	
<i>Дарьин А.В.</i>	43
К теоретическому учету межэлементных влияний и величины поверхностной плотности при рентгенофлуоресцентном анализе пленочных образцов	
<i>Дуймакаев Ш.И., Игнатова Ю.А., Сорочинская М.А., Цветянский А.Л.</i>	44
Вариант способа теоретических поправок в модели «сжимаемого образца» с переменными коэффициентами межэлементных влияний	
<i>Дуймакаев Ш.И., Сорочинская М.А., Игнатова Ю.А., Цветянский А.Л.</i>	45
Учет вариаций физико-химических свойств пленочных излучателей способом внутреннего стандарта	
<i>Ерохина М.А., Карпукова О.М.</i>	46
Панорамный РФА на спектрометре ЭДПРС-1	
<i>Жалсараев Б. Ж.</i>	47
Уточнение содержаний Sr, Zr, Ba, Се в стандартных образцах методом РФА	
<i>Жалсараев Б.Ж., Ринчинова Ж.Ш.</i>	48
Об интерпретации моделей крупности в рентгенофлуоресцентном анализе	
<i>Загородний В.В.</i>	49
Возможности РФА гетерогенных технологических смесей	
<i>Загородний В.В.</i>	50
Разработка методических подходов для анализа мышечных тканей методом рентгено-флуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения	
<i>Зверева В.В., Трунова В.А.</i>	51
К рентгеноспектральному флуоресцентному анализу пленочных образцов на основе регрессионных уравнений связи без привлечения специальной поправки на величину поверхностной плотности	
<i>Игнатова Ю.А., Сорочинская М.А., Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л.</i>	52
О связи аналитического сигнала с концентрацией в рентгеноспектральном анализе	
<i>Ильин Н.П.</i>	53
Альтернативный рентгенофлуоресцентный анализ	
<i>Ильин Н.П.</i>	54
Полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ сплавов на спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН-МАКС»	
<i>Калинин Б.Д., Сергеев Ю.И.</i>	55
Рентгенофлуоресцентное определение меди в медных рудах и концентратах	
<i>Калинин Б.Д., Цимакуридзе О.В.</i>	56
Спектральный и инверсионно-вольтамперометрический анализ стандартных образцов почв	
<i>Каменев А.И., Витер И.П., Мишукова Е.В.</i>	57
Некоторые особенности многоэлементного количественного РСФ анализа сложных сред (ЖМК, глубоководных сульфидных руд) с помощью узкополосного детектора и кристалл-дифракционного спектрометра	
<i>Каминский Е.Ю.</i>	58

Рентгенофлуоресцентный анализ проб донных отложений в комплексе методов государственного мониторинга геологической среды шельфа Баренцева и Белого морей с интегрально-комплексной оценкой степени загрязнения <i>Каминский Е.Ю., Корнеев О.Ю., Пшеничный Г.А., Рыбалко Е.Д., Шимараев М.</i>	59
Рентгенофлуоресцентное определение некоторых редкоземельных элементов и их корреляция с торием <i>А.Каривай, П.Зузаан, Р.Байгалмаа</i>	60
Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ многокомпонентных негомогенных материалов при разработке и мониторинге качества сварочных материалов <i>Карманов В.И., Походня И.К., Тараборкин Л.А.</i>	61
Рентгенофотоэлектронное и рентгеноспектральное флуоресцентное определение валентности марганца в сварочных аэрозолях <i>Карманов В.И., Походня И.К., Явдоцин И.Р., Одинец Е.В., Хижун О.Ю.</i>	62
Сравнение возможностей традиционного РФА и РФА ПВО в исследовании тонких плёнок на кристаллических подложках <i>Ковтун А.П., Константинов Г.К., Пономаренко В.О., Сарычев Д.А., Разномазов В.М.</i>	63
Особенности в развитии программных средств РФА ПВО для исследования элементного состава металл-диэлектрик-металл слоистых структур <i>Ковтун А.П., Пономаренко В.О., Разномазов В.М.</i>	64
Сопоставление неdestructивных и destructивных методик определения металлов в аэрозолях <i>Коржова Е.Н., Кузнецова О.В., Шмелёва Е.И., Смагунова А.Н.</i>	65
Изучение эффекта микроабсорбционной неоднородности от размера частиц излучателя и его поверхностной плотности <i>Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Ставицкая М.В.</i>	66
О возможном влиянии процессов каскадного распада глубоких вакансий на относительные интенсивности при рентгеноспектральном анализе <i>Кочур А.Г., Сухоруков В.Л., Дуденко А.И., Петров И.Д., Митькина Е.Б.</i>	67
Методика РФА сталей в пробах, образованных натиранием образца на шлифовальную шкурку <i>Крекнин Ю.С., Майорова Е.Н.</i>	68
Применение рентгеноспектрального анализа для контроля материалов металлургического производства на ОАО «НКМК» <i>Криволицкая И. А., Соловьев Б. В.</i>	69
Рентгенофлуоресцентный микроанализ медико-биологических объектов <i>Куприянова Т.А., Лямина О.И., Борзенко А.Г., Вазина А.А., Шкловер В.Я.</i>	70
Рентгеновские спектры растворов солей <i>Куприянова Т.А., Лямина О.И., Муханова А.А., Островская В.М., Филиппов М.Н.</i>	71
Наблюдение тест-реакции тетрагидро-12-молибдосиликата калия с 1,1-диметилгидразином (ДМГ) рентгенофлуоресцентным методом <i>Куприянова Т. А., Филиппов М. Н., Лямина О. И., Островская В. М., Маньшев Д.А.</i>	72
Рентгенофлуоресцентное определение макросостава халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se <i>Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И.</i>	73

РФА с возбуждением рентгеновским излучением от изотопной мишени-конвертора на пучке протонов	
<i>Левенец В.В., Омельник А.П., Щур А.А.</i>	74
Особенности пробоподготовки при рентгеноспектральном анализе биологических объектов на фильтрах	
<i>Лямина О.И., Куприянова Т.А., Филиппов М.Н., Муханова А.А.</i>	75
Определение массовых содержаний урана в потоке технологических растворов на энергодисперсионном спектрометре СРВ-1Н	
<i>Маджара Е.О., Веригин А.А., Наумик А.И., Фурсов А.В., Князев Б.Б.</i>	76
Подготовка проб ферросплавов для рентгеноспектрального анализа сплавлением с флюсом на устройстве МАКС-2М	
<i>Максимов В.Н.</i>	77
Подготовка проб к рентгеноспектральному анализу методом сплавления	
<i>Максимов В.Н.</i>	78
Опыт эксплуатации рентгеновского спектрометра MXF-2400 японской фирмы “Shimadzu” в условиях экспресс-лаборатории ККЦ-2 ОАО “ЗСМК”	
<i>Мандрыгин В.В. Орлова Л.И., Заяц Г.В., Глазкин В.И.</i>	79
Выбор способов подготовки проб для рентгеноспектрального флуоресцентного анализа ферросплавов	
<i>Марьина Г.Е., Карпов Ю.А.</i>	80
Рентгенорадиометрический анализ залежей, подстилающих флюоритовые руды	
<i>Метелев А.Ю.</i>	81
Опыт рентгенофлуоресцентного анализа ферросплавов	
<i>Михайлова Т.Л., Норицын С.И., Шуняев К.Ю.</i>	82
Рентгеновские методы анализа нанослоев, разработанные в Харьковском политехническом институте	
<i>Михайлов И.Ф.</i>	83
Количественное определение кислорода и углерода методом РФА	
<i>Михайлов И.Ф., Батурин А.А., Бугаев Е.А., Михайлова И.В.</i>	84
Метрологические аспекты анализа методами лазерной микросондовой масс-спектрометрии и локальной рентгенофлуоресцентной спектрометрии	
<i>Можаров С.А., Рехарская Е.М., Куприянова Т.А. Борзенко А.Г.</i>	85
Алгоритмическая классификация уравнений связи	
<i>Молчанова Е.И., Федоров В.В.</i>	86
Монохроматическая модель возбуждения рентгеновской флуоресценции полихроматическим излучением: новые алгоритмы и перспективы использования	
<i>Моногарова О.В., Осколок К.В.</i>	87
Определение формы нахождения железа в минералах по эмиссионным рентгеновским спектрам	
<i>Муханова А.А., Куприянова Т.А., Моргунова А.А.</i>	88
Расчёт волнового распределения интенсивности полихроматического первичного рентгеновского излучения, многократно рассеянного в лёгкой матрице	
<i>Осколок К.В., Моногарова О.В.</i>	89

Рентгенофлуоресцентное определение состава, свойств и продуктов взаимодействия хромогенных полиидентатных целлюлозных полос и дисков <i>Островская В.М., Лямина О.И., Курпянова Т.А., Первеев Р.И.</i>	90
Об атомных и массовых долях состава вещества в рентгеноспектральном анализе <i>Никольский А.П.</i>	91
Определение концентраций макро и микроэлементов в горных породах на спектрометре S4 Pioneer методами сплавления и прессования проб <i>Ноздрачев Е.А.</i>	92
Сочетание способа фундаментальных параметров с регрессионным подходом в рентгенофлуоресцентном анализе <i>Павлинский Г.В., Владимирова Л.И.</i>	93
Оценка стабильности излучателей при рентгенофлуоресцентном анализе порошков сухого молока <i>Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н.</i>	94
Применение портативных и переносных анализаторов состава для неразрушающего контроля конструкций строящихся и эксплуатируемых АЭС <i>Першин Н.В.</i>	95
Определение редкоземельных элементов на рентгенофлуоресцентных спектрометрах серии «Спектроскан МАКС» <i>Першин Н.В., Бичаев В.Б., Мосичев В.И., Калинин Б.Д.</i>	96
Опыт применения рентгеновских сканирующих спектрометров для контроля состава конструкционных материалов <i>Першин Н.В., Мосичев В.И., Калинин Б.Д.</i>	97
Применение рентгенофлуоресцентного анализа для контроля процессов обезвреживания и утилизации техногенных образований машиностроительных предприятий <i>Петров В.Г., Трубачев А.В., Чечина А.А.</i>	98
Измерение элементного состава магнитных пленок методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и протонно-индуцированного излучения (PIXE) <i>Петухов В.П., Хоменко Е.В., Чеченин Н.Г., Чуманов В.Я.</i>	99
Возможность дифференциальной диагностики количества выстрелов из ПМ методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии по наличию сурьмы на кисти стрелявшего <i>Подгорная Е.Б., Толмачев И.А.</i>	100
Анализ биологических объектов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным отражением <i>Полякова Н.В.</i>	101
Об оптимизации соотношения сигнал/фон в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе <i>Портной А.Ю., Павлинский Г.В., Горбунов М.С., Баранов Е.О.</i>	102
Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения примесей в анодной массе <i>Потапова Л.А., Репникова Ю.Н., Паньков С.Д.</i>	103
К теоретическому учету межэлементных влияний при рентгенофлуоресцентном анализе гетерогенных сред <i>Прекина И.М., Дуймакаев Ш.И., Игнатова Ю.А., Сорочинская М.А., Цветянский А.Л.</i>	104

Творческий путь В.П. Афонина – к 70-летию со дня рождения <i>Ревенко А.Г.</i>	105
Построение количественной модели формирования флуоресцентного сигнала для разработки лабораторной информационной системы в количественном рентгенофлуоресцентном анализе <i>Романов А. В. , Степович М. А. , Филиппов М. Н.</i>	106
К возможности использования “квазивнутреннего” стандарта в рентгенофлуоресцентном элементном анализе пленочных образцов <i>Сарычев Д.А. , Ковтун А.П. , Краснолуцкий В.П. , Разномазов В.М. , Блажевич А.В. , Новиковский Н.М. , Пономаренко В.О. , Дуймакаев Ш.И.</i>	107
Использование рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного методов при определении компонентного состава промышленных отходов <i>Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Низамутдинова Н.Р., Михеева Т.Н, Хакимова Г.Р.</i>	108
Исследование микрочастиц в судебной экспертизе: преимущества микрорентгеноспектрального флуоресцентного анализа и рентгенофазового анализа на синхротронном излучении <i>Сиротинкин В.П., Лобанов Н.Н., Сульянов С.Н., Дороватовский П.В.</i>	109
Изменение смыслового содержания терминов метрологических характеристик методик выполнения измерений (МВИ) в количественном химическом анализе (КХА) <i>Смагунова А.Н., Козлов В.А.</i>	110
Выбор оптимальных условий экспрессного рентгеноспектрального анализа металлических образцов произвольной формы <i>Смагунова А.Н., Сапунов Р.В., Карпукова О.М., Никитина В.Г.</i>	111
Особенности структуры дисперсных частиц, конденсированных из низкотемпературной плазмы <i>Смоланов Н.А., Панькин Н.А., Четвертакова О.Ф.</i>	112
Определение мольного отношения металлов в гетеробиметаллических соединениях рентгенофлуоресцентным методом <i>Сорокина Н.М., Кузьмина Н.П., Макаревич А.М.</i>	113
Рентгенофлуоресцентное определение токсичных металлов в растворах после концентрирования их 8-гидроксихинолилатных комплексов на целлюлозных фильтрах <i>Сорокина Н.М., Лаштабега О.О., Темердашев З.А., Салов Д.И., Цизин Г.И.</i>	114
Определение содержания оксидов кремния и алюминия в цеолитах методом рентгенофлуоресцентного анализа <i>Таланова В.Н., Буяновская А.Г., Дзвонковский С.Л.</i>	115
Рентгенофлуоресцентное определение меди и кобальта на целлюлозных фильтрах, импрегнированных 1-(2-карбоксифенил)-3-гетарил-5-арилформазанами <i>Темердашев З.А., Коншина Д.Н., Салов Д.И., Коншин В.В.</i>	116
Использование рентгенофлуоресцентного анализа при оценке уровня загрязнения урбаноземов Санкт-Петербурга <i>Терехина Н.В., Банарь С.А.</i>	117
Рентгенофлуоресцентное определение кремния и фосфора в растворах после концентрирования на фильтрах в виде малорастворимых ионных ассоциатов гетерополиоксидов с триоктиламином <i>Тихомирова Т.И., Сорокина Н.М., Цизин Г.И., Темердашев З.А., Лаштабега О.О.</i>	118

Изучение процесса разрушения оксидной плёнки и формирование активной поверхности алюминия методами рентгеноспектрального анализа и ИКС-МНПВО <i>Тренихин М.В., Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Титов А.Т., Низовский А.И., Лихолобов В.А.</i>	119
Исследование распределения макро- и микроэлементов в образцах миокарда и сосудов у кардиохирургических больных, метод РФА-СИ <i>Трунова В.А., Зверева В.В., Окунева Г.Н., Левичева Е.Н., Логинова И.Ю.</i>	120
Изучение формы нахождения химических элементов по эмиссионному рентгеновскому спектру <i>Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И.</i>	121
Определения содержания Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, K_2O, CaO, TiO_2, MnO, Fe_2O_3, Rb, Sr в горных породах на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900HS <i>Хиллер В.В.</i>	122
Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ горных пород и руд на энергодисперсионных спектрометрах EDX-800HS и -900HS <i>Хиллер В.В., Вотяков С.Л.</i>	123
Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение меди (II) и никеля (II) в воде после предварительного концентрирования на активном угле с использованием квазитвердых излучателей <i>Химченко С.В., Экспериандова Л.П.</i>	124
Рентгенофлуоресцентное косвенное определение перхлората в природной воде после сорбционного или экстракционного извлечения его тройного комплекса с металлом и последующего изготовления квазитвердого излучателя <i>Химченко С.В., Экспериандова Л.П.</i>	125
Рентгенофлуоресцентный анализ материалов в условиях различных ограничений <i>Цветянский А.Л., Еритенко А.Н.</i>	126
К вопросу о величине эффективного номера среды <i>Цветянский А.Л., Еритенко А.Н.</i>	127
Изучение поведения коэффициента рассеяния в области аномального рассеяния <i>Цветянский А.Л., Еритенко А.Н.</i>	128
Применение рентгенофлуоресцентного метода для анализа продуктов переработки ядерного топлива <i>Целищев И.В., Пшеничная И.А., Привалова П.А., Чистяков В.М.</i>	129
Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ в горных породах <i>Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л.</i>	130
Исследование элементного состава лекарственных растений методом рентгенофлуоресцентного анализа <i>Чупарина Е.В., Мартынов А.М.</i>	131
Особенности анализа состава сварочных аэрозолей <i>Шмелева Е.И., Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Козлов В.А., Кондратьев А.А.</i>	132

К рентгенофлуоресцентному анализу гетерогенных сред на основе регрессионных уравнений связи <i>Шполянский А.Я., Прекина И.М., Дуймакаев Ш.И.</i>	133
--	-----

ЭЛЕКТРОННОЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Рентгеноспектральный микроанализ оксидных руд мирового океана <i>Авдонин В.В., Ван К.В.</i>	136
Гетеровалентный изоморфизм в магнезиально-железистых боратах по данным электронно-зондового микроанализа <i>Александров С.М., Тронева М.А.</i>	137
Рентгеноспектральный анализ турмалинов из скарново-грейзеновых пород <i>Александров С.М., Тронева М.А.</i>	138
Методы электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа в изучении клеток организма человека <i>Бархина Т.Г., Голованова В.Е., Гуцин М.Ю.</i>	139
Электронно-зондовое исследование почв региона озера Байкал <i>Белозерова О.Ю., Санина Н.Б.</i>	140
Применение рентгеноспектрального микроанализа для снегеохимического мониторинга байкальского региона <i>Белозёрва О.Ю., Королёва Г.П.</i>	141
Использование рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов для диагностики анодного оксида алюминия, модифицированного металлом, осажденным в нанопоры <i>Гасенкова И.В., Мухуров Н.И., Котова И.Ф.</i>	142
Рентгеноспектральный анализ монокристаллов теллурида сурьмы и твердых растворов $Bi_2Te_{3-x}Se_x$, легированных оловом и индием <i>Гасенкова И.В., Свечникова Т.Е.</i>	143
Аморфные кластеры на поверхности частиц отсевов дробления по данным АСЭМ и АПЭМ <i>Горностаева Т.А., Мохов А.В.</i>	144
Рентгенофазовые и микрорентгеноспектральные исследования образцов силицидных эвтектик молибдена и вольфрама с кристаллографической текстурой после кристаллизации из расплава <i>Гнесин Б.А., Гнесин И.Б., Некрасов А.Н.</i>	145
Применение электронно-зондового микроанализа для исследования суперионных кристаллов <i>Домрачева Я.В., Заморянская М.В., Колесникова Е.В., Новиков Б.В., Цаган-Манджиева Д.</i>	146
Метрологические характеристики количественного анализа порообразующих минералов, выполненного на энергодисперсионном и волновых кристаллах электронного микроанализатора JXA-8100 (Jeol, Япония) <i>Екимова Н.И., Карабцов А.А.</i>	147
Исследование структурно-измененного слоя на поверхности труб из аустенитной стали после длительной эксплуатации <i>Д.С. Змиенко, А.Е. Корнеев, Степанова И.А.</i>	148

Анализ распределения химических элементов и показателей преломления в сердцевинах волоконных световодов	
<i>Исхакова Л.Д., Лаврищев С.В., Липатов Д.С., Лихачёв М.Е., Черноок С.Г., Зотов К.В., Бубнов М.М., Гурьянов А.Н.</i>	149
Определение состава циркониевых материалов методом РЭМ-РМА	
<i>Калиниченко Т.Г., Бугай А.Н., Рогольский Ю.В.</i>	150
К вопросу о точности расчетного метода учета фона в РСМА с волновой дисперсией	
<i>Карманов Н.С., Канакин С.В.</i>	151
Рентгеноспектральный микроанализ фаз, находящихся в равновесии в системе Ва–Cu–O	
<i>Клинкова Л.А., Ван К.В., Николайчик В.И.</i>	152
Рентгеноспектральное исследование диффузионных процессов в базальтовом стекловолноке	
<i>Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А.</i>	153
Применение рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа для изучения мочевых камней	
<i>Колесникова М.О., Кузьмичева Г.М., Ловчиновский И.Ю., Ефимова Ю.А.</i>	154
Возможности определения азота в образцах различного типа методом рентгеноспектрального микрозондового анализа	
<i>Конюшкова Н.Н., Натансон П.К.</i>	155
U-Th-Pb датирование монацитов из черных сланцев КМА (Курская магнитная аномалия) по результатам рентгеноспектрального микроанализа	
<i>Кориш Е.Х.</i>	156
О некоторых источниках погрешности измерений на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100	
<i>Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н.</i>	157
Исследование валентного состояния атомов Fe, Mn, Cu, As в минералах с помощью электронного микроанализатора	
<i>Куликова И.М.</i>	158
Локальные рентгеноспектральные исследования базальтовых материалов	
<i>Куприянова Т.А., Филиппов М.Н., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В., Кренев В.А.</i>	159
Рентгеноспектральный микроанализ в области М-краев поглощения	
<i>Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В.</i>	160
Электронно-зондовое определение многозарядных элементов-примесей Nb, Zr, Ta (и Hf) в рутиле из пород высоких и сверхвысоких давлений	
<i>Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В.</i>	161
Определение делафоссита на энергетическом спектрометре	
<i>Лескова Н.В.</i>	162
Рентгеноспектральные исследования природных углеродных нанотрубок	
<i>Молчанов В.П., Стеблевская Н.И., Медков М.А.</i>	163
Первая находка карбоната в пробах лунного грунта	
<i>Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А., Магазина Л.О., Ашихмина Н.А., Копорулина Е.В., Горностаева Т.А.</i>	164
Микрорентгеноспектральные исследования диффузионных процессов в защитных покрытиях лопаток газовых турбин	
<i>Мошников Ар.В., Крюков И.И., Рыбников А.И.</i>	165

Рентгеновские спектры М-серии W и химическая связь в вольфрамовых бронзах	
<i>Муханова А.А., Куприянова Т.А., Редькин А.Ф.</i>	166
Количественный локальный рентгеноспектральный анализ рельефных образцов	
<i>Натансон П.К., Кононкова Н.Н., Филиппов М.Н., Шур Е.А.</i>	167
Определение методом РСМА форм нахождения серебра и золота в литохимических потоках рассеяния	
<i>Павлова Л.А., Кравцова Р.Г.</i>	168
Особенности РСМА остаточных и закаленных стекол расплавных включений из онгонитов массива Ары-Булак	
<i>Павлова Л.А., Перетяжко И.С., Карманов Н.С., Савина Е.А.</i>	169
Рентгеноспектральные исследования бентосных организмов озера Байкал	
<i>Парадина Л.Ф., Павлова Л.А., Чупарина Е.В., Рожкова Н.А., Механикова И.В., Сутурин А.Н., Никулина И.Г.</i>	170
U-Pb-Th датирование монацитов из метапелитовых гранулитов Воронежского кристаллического массива по результатам рентгеноспектрального микроанализа	
<i>Пилюгин С. М., Муханова А.А.</i>	171
Влияние элементного состава на структуру и свойства покрытий Ti-B-Si-N и Ti-B-Al-N	
<i>Пинжис Ю.П., Кортаев А.Д., Овчинников С.В., Мошков В.Ю., Искусных Н.А.</i>	172
Определение концентрационного профиля в полупроводниковых структурах по данным рентгеноспектрального микроанализа с применением моделирования методом Монте-Карло	
<i>Попова Т.Б., Флегонтова Е.Ю., Бакалейников Л.А., Заморянская М.В.</i>	173
Связь разрешающей способности рентгеновских спектрометров с некоторыми метрологическими характеристиками	
<i>Романенко И.М.</i>	174
Методика датирования минералов горных пород и руд с помощью рентгеноспектрального микроанализа	
<i>Романенко И.М., Муханова А.А., Петров Д.Б., Конилов А.Н.</i>	175
Комплексное исследование метеоритного вещества методами рентгеноспектрального анализа	
<i>Рощина И.А., Кононкова Н.Н.</i>	176
Микрорентгеноспектральные исследования фазовых карбидных реакций в никелевых лопатках газовых турбин в процессе эксплуатации	
<i>Рыбников А.И., Крюков И.И., Мошников Ар. В.</i>	177
Исследование распределения примесных элементов (Ti, Cr, Ni, Ge) в синтетических форстеритах (Mg₂SiO₄), а также определение их стехиометричности методом электронно-зондового микроанализа	
<i>Сенин В.Г., Дудникова В.Б.</i>	178
Изучение фазового состава металлургического кремния методом РСМА	
<i>Суворова Л.Ф., Немчинова Н.В.</i>	179
Изучение минерального состава кимберлитов методом РСМА	
<i>Суворова Л.Ф., Костровицкий С.И., Иванов А.С., Яковлев Д.А.</i>	180

Точность метода распознавания образов по программе «РАНГ» в рентгеноспектральном анализе	
<i>Тронева Н.В.</i>	181
Исследование наплавов на рельсовую сталь методами электронно-зондового микроанализа	
<i>Шевцова С.И., Козаков А.Т.</i>	182
Электронно-зондовое исследование пористых материалов	
<i>Шевцова С.И., Козаков А.Т., Смотраков В.Г., Еремкин В.В., Алешин В.А.</i>	183

**РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
НОВЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ**

Терморентгенографический фазовый анализ чётных n-алканов	
<i>Александров Б.Л., Александрова Э.А., Хадисова Ж.Т., Мусаева Б.В., Родченко М.Б.</i>	186
Рентгенографическое исследование фазового состояния нечётных n-алканов	
<i>Александрова Э.А., Александров Б.Л., Хадисова Ж.Т., Мусаева Б.В., Родченко М.Б.</i>	187
Оценка характера микробиологической коррозии конструкционного материала АМг6 в эксплуатационных условиях герметизированных объемов	
<i>Алехова Т.А., Новожилова Т.Ю., Загустина Н.А., Плотников А.Д., Борисов В.А., Шкловер В.Я., Хаханов С.Н.</i>	188
Доломит из основной массы кимберлитов и объектов околотрубного пространства	
<i>Артёмова Е.В., Еремеев Р.В.</i>	189
Методика оценки ослабления рентгеновского излучения в области XANES	
<i>Борходоев В.Я.</i>	190
Синхротронные исследования наноструктур	
<i>Домашевская Э.П.</i>	191
Рентгенофазовый анализ боридов при их аттестации методом лазерной масс-спектрометрии	
<i>Дубровская Г.Н., Бутенко Т.И., Григорьева Г.В., Котляр А.В.</i>	192
Диагностика размеров нанокластеров и структуры наноматериалов с помощью поляризационного тормозного излучения	
<i>Жукова П.Н.</i>	193
Применение метода локальной катодолюминесценции для исследования твердых тел	
<i>Заморянская М.В., Конников С.Г.</i>	194
Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования пленок нитрида углерода	
<i>Зоров Н.Б., Воронина Р.Д., Варакин В.Н., Москвитина Е.Н., Кузьяков Ю.Я.</i>	195
Определение энергоемкости хрупкого разрушения в низколегированных сталях методом рентгеноструктурного анализа (РСА)	
<i>Ильин А.В., Дроздова Н.Ф., Кучерявых Г.Г., Филиппов С.А.</i>	196
Mn K- спектры XANES и электронная структура MnO₂/CNTs нанокompозитов	
<i>Илясов В.В., Великохатский Д.А., Никифоров И.Я.</i>	197

Состав, атомное строение и микроструктура активированных хромом (4+) силикатов и германатов	
<i>Исхакова Л.Д., Лаврищев С.В., Субботин К.А., Жариков Е.В.</i>	198
Новые аналитические возможности для исследования образцов катализаторов методом РФЭС с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра SPECS	
<i>Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Пашиш А.В., Вовк Е.И., Квон Р.И., Низовский А.И., Бухтияров В.И.</i>	199
Изучение структуры ионно-плазменных покрытий при трении с применением синхротронного излучения	
<i>Колубаев А.В., Буров С.В., Колубаев Е.А., Гончаренко И.М., Толочко Б.П.</i>	200
Определение параметров наноструктуры углеродных материалов методами большеугловой рентгеновской дифрактометрии	
<i>Кравчик А.Е., Осмаков А.С.</i>	201
Исследование мозаичности в кристаллах и текстуры в поликристаллах на основе поляризационного тормозного излучения релятивистских электронов	
<i>Кубанкин А.С.</i>	202
Особенности кристаллизации аморфного сплава Fe₉₀Zr₁₀	
<i>Кудренко Е.А., Абросимова Г.Е., Аронин А.С.</i>	203
Физические свойства смешанных оксогалогенидов висмута и цинка	
<i>Курбанов К.Р.</i>	204
Рентгенографическое исследование PbO – BiOX	
<i>Курбанов К.Р.</i>	205
Исследование микроструктуры кристаллов ряда оксидов методом дифракции обратно рассеянных электронов	
<i>Лаврищев С.В., Исхакова Л.Д., Панов В.А., Ломонова Е.Е., Алисин В.В., Березовская Л.Ю.</i>	206
Использование явления полного внешнего отражения рентгеновских лучей для определения толщины тонких слоев	
<i>Малюков Б.А.</i>	207
Исследования фазово-структурных превращений в металле дисков ГТК-10-4 во время длительной эксплуатации	
<i>Манилова Е.П., Рыбников А.И., Крюков И.И.</i>	208
Термическая устойчивость смешанных оксогалогенидов свинца и висмута	
<i>Матаев М.М., Курбанов К.Р.</i>	209
Об одной возможности моделирования потерь энергии киловольтными электронами в наноструктурах	
<i>Михеев Н.Н., Широкова Е.В., Зубарева Н.Б., Степович М.А.</i>	210
Влияние давления и температуры на электронную структуру системы CePd₃	
<i>Мурин А.В., Шабанова И.Н., Наймушина Е.А.</i>	211
Анализ поляризационного тормозного излучения быстрых электронов как зонда для диагностики атомной структуры вещества	
<i>Насонов Н.Н.</i>	212
Использование синхротронного излучения для анализа почечных камней человека in vivo. Сопоставление дифракционных данных с результатами литотрипсии	
<i>Низовский А.И., Анчаров А.И., Потапов С.С., Моисеенко Т.Н., Феофилов И.В.</i>	213

Подходы к комбинированию бесстандартного рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа многофазных порошков	
<i>Пиксина О. Е., Якимов И. С., Ружников С.Г.</i>	214
Исследование гетероструктурных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа	
<i>Пьянкова Л.А., Пунин Ю.О., Бахвалов А.С.</i>	215
Спектроскопия протяженных тонких структур спектров энергетических потерь электронов для количественного анализа сверхтонких поверхностных слоев 3d-металлов и их соединений	
<i>Сурнин Д.В., Бакиева О.Р., Гай Д.Е.</i>	216
Рентгеноэлектронное исследование наноструктур	
<i>Теребова Н.С., Шабанова И.Н., Кодолова В.В., Кодолов В.И.</i>	217
Определение состава разупорядоченных полупроводниковых сплавов методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии	
<i>Терехов В.А.</i>	218
100 см сверхчувствительный электронный магнитный спектрометр с приставками	
<i>Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Казанцев А.Е., Холзаков А.В.</i>	219
Нанобульки на поверхности лепидокрокита	
<i>Цельмович В.А.</i>	220
Исследование электронного и атомного строения биметаллических наночастиц Fe-Pt и Fe-Co методами рентгеновской спектроскопии	
<i>Швачко О.В., Козинкин А.В.</i>	221

АППАРАТУРА ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Возможности и перспективы применения комплекса рентгеноспектрального и рентгеноструктурного оборудования в организации сквозного аналитического контроля в алюминиевом производстве	
<i>Архипов С.Н., Бахвалов А.С., Елохин В.А., Ермолинская В.А., Коробейников С.И., Коробейникова Л.П., Николаев В.И., Совков В.Б., Чижова Е.В.</i>	224
Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный настольный спектрометр «РЕАН» с полупроводниковым детектором	
<i>Бахвалов А.С., Коробейников С.И., Николаев В.И.</i>	225
Современное оборудование Thermo Scientific и портативные спектрометры для рентгенофлуоресцентного анализа. Примеры применения в различных отраслях науки и техники	
<i>Бессонов Е.В., Перекопайко Н.А., Чижов П.С.</i>	226
Измерение параметров рентгенолюминесценции для датчиков ионизирующих излучений	
<i>Васильков Р.Т., Давыдов А.А., Жаворонков Н.В., Зудков М.Н., Кочергин А.И., Малоков Б.А., Пантуев В.С.</i>	227
Математическая модель рентгеновских спектрометров РФС-001 и РФС-002 с полным внешним отражением	
<i>Ведринский Р.В., Новиковский Н.М., Сарычев Д.А.</i>	228

Опыт использования энергодисперсионного спектрометра СРВ-1М для анализа объектов окружающей среды	
<i>Веригин А. А., Наумик А. И., Маджара Е. О., Белявцев Е. П., Кузьминых В. А.</i>	229
Мультифокусный рентгеновский источник на разборной трубке	
<i>Гелевер В. Д.</i>	230
Газоразрядные спектрометрические и позиционно-чувствительные детекторы рентгеновского излучения	
<i>Гоганов Ал. Д., Гоганов Д. А., Клочкова И. Б., Козловский С. С., Черезов Н. К.</i>	231
Рентгенофлуоресцентные спектрометры Шимадзу	
<i>Гринштейн И. Л.</i>	232
РФА ПВО в условиях применения плоских рентгеновских волноводов-резонаторов	
<i>Егоров В. К., Егоров Е. В., Афанасьев М. С.</i>	233
Особенности механизма волноводно-резонансного распространения потока рентгеновского излучения	
<i>Егоров Е. В., Егоров В. К.</i>	234
Многоканальный кристалл-дифракционный рентгеновский спектрометр СРМ-35	
<i>Захаров А. В. Щекотихин С. П.</i>	235
Многофункциональные портативные дифрактометры с применением поликапиллярных линз Кумахова	
<i>Ибраимов Н. С., Болотоков А. А., Лихущина Е. В.</i>	236
Программа анализа энерго-дисперсионных спектров в РСМА	
<i>Канакин С. В., Карманов Н. С.</i>	237
Рентгенорадиометрический экспресс-анализ образцов неизвестного состава	
<i>Колесов Г. М., Лоренц А. Л.</i>	238
Рентгенофлуоресцентные информационно-аналитические системы	
<i>Коробейникова Л. П.</i>	239
Классы персональных анализаторов в университетах – центры подготовки специалистов и квалифицированных пользователей РСФА	
<i>Коробейникова Л. П.</i>	240
Рентгеновский спектрометр третичных спектров с полным внешним отражением вторичного излучения	
<i>Краснолуцкий В. П., Сарычев Д. А., Разномазов В. М., Пономаренко В. О., Новиковский Н. М., Блажевич А. В.</i>	241
Ручной рентгенофлуоресцентный спектрометр «Фокус-Р»	
<i>Кумахов М. А., Болотоков А. А., Синийчук А. А., Дубин А. Д.</i>	242
Портативные рентгеновские дифрактометры для измерения напряжений	
<i>Кумахов М. А., Ибраимов Н. С., Булкин А. Е., Лютцау А. В., Звонков А. Д., Котелкин А. В., Матвеев Д. Б.</i>	243
Дифрактометры для определения кристаллографической ориентировки монокристаллических элементов (монокристаллов, срезов)	
<i>Кумахов М. А., Ибраимов Н. С., Звонков А. Д., Лютцау А. В., Котелкин А. В., Матвеев Д. Б., Булкин А. Е., Болотоков А. А.</i>	244

Портативный рентгеновский дифрактометр для определения ориентировки кристаллического среза	
<i>Кумахов М.А., Ибраимов Н.С., Лютцау А.В., Булкин А.Е., Зонков А.Д., Котёлкин А.В., Матвеев Д.Б.</i>	245
Рентгеноспектральная аппаратура, разрабатываемая и выпускаемая НПП «Буревестник», ОАО	
<i>Лукьянченко Е.М.</i>	246
Экспертная система для инженера – методиста по рентгенофлуоресцентному анализу (РФА)	
<i>Молчанова Е.И., Федоров В.В.</i>	247
Разработка программно-аппаратурного комплекса с использованием Si-Pin детектора и рентгеновской трубки для определения концентрации элементов в скважинах	
<i>Наумик А. И., Веригин А. А., Маджара Е.О., Фурсов А.В., Кузьминых В.А.</i>	248
Современное рентгеновское аналитическое оборудование фирмы Bruker AXS	
<i>Ревенко В.А.</i>	249
Определение аналитических характеристик спектрометров РФА на основе моделирования их сигнала	
<i>Савельев С.К.</i>	250
Применение рентгенофлуоресцентных анализаторов фирмы «Южполиметалл-Холдинг» для анализа различных объектов. Методическое и метрологическое сопровождение	
<i>Сазонов А.Г.</i>	251
Системы дистанционного контроля технического и метрологического состояния рентгенофлуоресцентных анализаторов	
<i>Сазонов А.Г., Шабля А.О.</i>	252
Компактный высокочувствительный рентгеновский спектрометр на базе источника поляризованного излучения	
<i>Турьянский А.Г., Сенков В.М., Михин О.В.</i>	253
Двухволновая рентгеновская рефлектометрия слабо возмущенных слоистых наноструктур	
<i>Турьянский А.Г., Сенков В.М., Цехош В.И., Пиришин И.В., Герасименко Н.Н.</i>	254
Современное дифрактометрическое оборудование компании Thermo Scientific	
<i>Чижов П.С.</i>	255
Высокочувствительный рентгено-флуоресцентный анализ растворов с использованием сорбционной накопительной микросистемы	
<i>Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Кумахов М.А. Цизин Г.И.</i>	256
Система регистрации и обработки рентгеновского излучения в электронно-зондовом микроанализе	
<i>Шевцова С.И., Козаков А.Т., Пляка П.С., Никольский А.В.</i>	257
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	259