

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Филиал ТИУ в г. Нижневартовске

П. М. Косьянов

**РЕНТГЕНОФИЗИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Тюмень
ТИУ
2016

УДК 539.14 +543.4

ББК

К 728

Рецензенты:

кандидат физико-математических наук Н. П. Дмитриев,
кандидат физико-математических наук О. Р. Нурисламов.

К 728 Косьянов, П. М. Рентгенофизический анализ неорганических
веществ сложного химического состава : монография / П. М. Ко-
сьянов. – Тюмень : ТИУ, 2016. – 195 с.

ISBN 978-5-9961-1419-1

Настоящая книга предназначена обобщить различные методы рентгеновского анализа в рамках нового направления рентгеновского анализа, сочетающего гамма абсорбционный, рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный методы анализа, на основе предложенного автором способа учёта матричного эффекта. Также приведены исследования нового перспективного направления по определению потоков фотоэлектронов и электронов отдачи, актуальные как для прикладных, так и для фундаментальных исследований в области явлений взаимодействия света с веществом. Основное внимание в книге уделено вопросам теории, физическому обоснованию предлагаемых методов, конкретным методикам и приёмам анализа. Книга предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов и студентов, специализирующихся в области рентгенофизики. Монография может быть использована студентами всех специальностей в рамках курсов «Физика», «Специальные главы физики», «Физические методы анализа вещества».

УДК 539.14 +543.4

ББК

ISBN 978-5-9961-1419-1

© Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тюменский индустриальный
университет», 2016

*Светлой памяти моей дочери,
Косьяновой Татьяне Петровне,
посвящается.*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Рентгенофизические методы анализа, применявшиеся ранее только в научно исследовательских институтах и специализированных лабораториях, ныне широко вошли в практику многочисленных институтов и промышленных предприятий.

Успехи в области практического применения рентгенофизических методов анализа во многом зависят от того, насколько полно применяющие их практики представляют современное состояние методов, их достоинства и недостатки, и перспективы развития.

Новые результаты разобщены и рассеяны по различным монографиям и статьям, и даже терминология различных направлений рентгенофизических методов различна.

Настоящая книга предназначена обобщить различные методы рентгеновского анализа в рамках нового направления рентгеновского анализа сочетающего гамма абсорбционный, рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный методы анализа, на основе предложенного автором способа учёта матричного эффекта. Также рассмотрено новое перспективное направление по определению потоков фотоэлектронов и электронов отдачи, актуальное как для прикладных, так и для фундаментальных исследований взаимодействия света с веществом.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов и студентов, специализирующихся в области рентгенофизики. Основное внимание в книге уделено вопросам теории, физическому обоснованию предлагаемого способа, конкретным методикам и приёмам анализа.

При написании книги были использованы отечественные и зарубежные издания, результаты исследований автора, часть которых публикуется впервые.

ВВЕДЕНИЕ

Прорыв к передовым технологиям, современной структуре производства, требует формирования системы отраслей от комплексной переработки минеральных ресурсов до выпуска готовой наукоемкой продукции [1]. Развитие промышленности должно предусматривать повышение качества выпускаемой продукции. Совершенствование технологий получения разнообразных материалов и интенсификация производственных процессов обуславливают необходимость разработки высокоскоростных, высокоточных и высокоинформативных методов контроля химического и фазового состава перерабатываемой продукции.

Особый интерес в этом плане представляют рентгенофизические методы анализа, включающие рентгенофлуоресцентные и рентгеноструктурные методы; экспрессность, простота и возможность осуществления анализа без непосредственного контакта с образцом выгодно отличают их от традиционных методов аналитической химии.

Благодаря этим преимуществам, рентгенофизические методы, удачно дополняя возможности других физических методов анализа, получают все большее распространение в аналитической науке и промышленности, как в нашей стране, так и за рубежом [2,3].

Дальнейшее развитие РФА связано как с совершенствованием метрологических параметров спектрометров и разработкой высокоэффективных детекторов, так и с усовершенствованием уже существующих и разработкой новых способов учета влияния химического состава вещества, матричный эффект, на результаты анализа, являющегося основным источником систематической погрешности РФА. В ряде случаев влияние матричного эффекта настолько существенно, что проведение анализа с необходимой точностью не представляется возможным. Так при анализе проб с сильно меняющимся химическим составом, например минерального сырья, промышленных отходов, промпродуктов, концентратов и т.п., погрешность анализа сопутствующих элементов может достигать десятков, и даже сотен процентов относительных, при необходимой точности не более одного-двух процентов относительных.

Существующие инструментальные способы учета матричного эффекта - способы внутреннего и внешнего стандарта, подложки, спектральных отношений, степенной зависимости, компенсационный и др., или недостаточно эффективны, или же отличаются узкой селективностью, применение же уравнений связи сопряжено со значительными техническими трудностями.

В связи с вышесказанным, исследование и разработка простого и эффективного способа учета матричного эффекта, применимого для различных видов РФА и внедрение на его основе новых методик для высокоточного и экспрессного контроля элементного состава различных веществ, представляет большой научный и практический интерес [4].

Если для стационарных аналитических лабораторий наиболее оптимальными являются современные многоканальные и сканирующие рентгеновские спектрометры и дифрактометры, то с точки зрения простоты и надежности используемой аппаратуры, для масштаба цеховых лабораторий, технологического контроля, наиболее приемлемы - бесдисперсионные рентгенорадиометрические методы и упрощенные варианты анализа. Это также методы гамма-абсорбции или обратного рассеяния бета частиц на основе сцинтилляционных и пропорциональных счетчиков излучений.

Однако возможности указанных методов все же ограничены по сравнению с дисперсионными методами РФА и поэтому они в настоящее время находят применение для решения относительно ограниченного круга аналитических задач.

В то же время, пути совершенствования этих методов далеко не исчерпаны. В частности, к наиболее актуальным проблемам в этой области относятся: учет влияния матричного эффекта на результаты рентгенофлуоресцентного анализа в широком диапазоне содержаний определяемого элемента, повышение коэффициента чувствительности определения элементов в материалах с высоким содержанием определяемых элементов и с содержанием на уровне предела обнаружения метода, улучшение метрологических параметров неселективных методов, основанных на абсорбциометрии мягкого гамма-излучения и регистрации обратно рассеянных бета частиц и т.д.

Решение этих проблем в каждой конкретной ситуации требуют специальных теоретических и экспериментальных исследований.

Основная часть книги посвящена наиболее актуальной проблеме рентгеновского анализа - устранению влияния химического состава вещества на результаты анализа матричного эффекта. Сложность задачи состояла в необходимости определения большого числа элементов в технологических продуктах, различающихся по содержанию элементов от тысячных долей до десятков процентов (сбросные отходы, концентраты металлов и т.д.).

Особое внимание в книге уделено исследованиям по созданию комбинированных способов анализа, основанных на сочетании возможностей неселективных методов с возможностями рентгенофлуоресцентного анализа, химико-рентгенорадиометрических вариантов анализа с селективным концентрированием и выделением металлов из исследуемых сред в удобной для анализа форме.

Также разработано новое направления анализа на основе интегрирования рентгенофлуоресцентных и рентгенофазовых методов. Кроме того, впервые рассмотрены возможности использования рентгеновского излучения для количественного определения потоков фотоэлектронов и электронов отдачи, что актуально не только для прикладных, но и для фундаментальных исследований взаимодействия света с веществом. Дано объяснение расхождению опытных и экспериментальных данных возможностью нахождения электронов атомов в свободном состоянии.

ГЛАВА 1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НА ПРОИЗВОДСТВЕ

1.1. Химические и физико-химические методы анализа

Содержание различных компонентов в твердых и жидких продуктах металлургического производства составляет от $n \cdot 10^{-4} \%$ до $n \cdot 10 \%$ по массе. Например, в продуктах твердосплавного производства, кроме основных компонентов - вольфрама, молибдена, рения, иттрия, кобальта, в состав многих технологических продуктов входят - селен, олово, теллур, медь, цинк, никель, железо, кремний, кальций и ряд других элементов /5/.

Анализ таких сложных многокомпонентных систем, как правило, проводят традиционными методами с химическим выделением определяемого элемента из основы [6-9]. при этом наибольшее распространение получил гравиметрический метод [10-12].

В связи с возрастающими требованиями к оперативности получаемой информации о химическом составе перерабатываемой продукции, традиционные методы постепенно вытесняются экспрессными физико-химическими методами [13-15].

Возможность быстрого определения вольфрама в молибденовых огарках спектрографическим методом показана в работе [16]. По этой методике отбор пробы из растворов производится пропиткой угольных электродов. Предел обнаружения составляет 4 мг/мл вольфрама. Однако, метод не нашел должного применения на практике из-за трудности обеспечения идентичных условий пропитки электродов.

Дальнейшее распространение получают фотометрический роданидный способ определения вольфрама и молибдена в промышленных материалах [17,18]. Отмечается [19,20] перспективность реагентов класса трифенилметановых красителей при определениях вольфрама; многие из них дают высокочувствительные реакции при взаимодействии с последним. Методика определения вольфрама с роданином 6 Ж с ошибкой 2% отн. При содержаниях 0,9-2,5% вольфрама, описана в работе [21].

Поляков В.И. и др. [22] разработали методику определения молибдена в молибденитовых концентратах, основанную на измерении светопоглощения желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса. продолжительность анализа по этой методике составляет 5-6 часов, но тем не менее она использовалась (до внедрения радиоизотопного метода) на одном из крупнейших заводов твердосплавного производства в качестве основного метода контроля степени вскрытия молибденитовых продуктов.

Подробный обзор методов определения вольфрама, молибдена, рения, иттрия, кобальта и других элементов в промышленных материалах систематизирован и изложен в монографиях по аналитической химии элементов [24-27].

Среди физико-химических методов определения элементов в промышленных материалах особое внимание уделяется разработке фотометрических способов анализа. В таблице 1 приведены некоторые из опубликованных работ (1965-2003 г.) по физико-химическим методам определения различных элементов в технологических продуктах.

Таблица 1.1

Физико-химические методы определения различных элементов в промышленных материалах.

Методы анализа	Литература
1	2
фотометрическое (экстракционное) определение	7,16,19,20,21,26,28,30,31,49,50
Спектральные, полярограф-ие и др. методы определения	14,26,29,32,33,34,36,40,42,51
фотометрическое (экстракционное) определение	8, 13, 18, 22,25,32,34,35,57, 58
др. физико-химические методы определения	11, 25, 32, 39, 40, 43, 51, 57
фотометрическое (экстракционное) определение	5, 6, 27, 41, 44, 45, 46, 52, 54
др. физико-химические методы определения	14, 27, 47, 48, 51
фотометрическое (экстракционное) определение	48, 59, 60,
др., физико-химические методы определения	36, 56, 61
фотометрическое (экстракционное) определение	55, 62
др. методы определения	23, 53

Простота используемой аппаратуры делает их наиболее доступными для многих химико-аналитических лабораторий промышленных предприятий.

Показано [63], что на предприятиях ЦМ производительность труда аналитиков в последние годы повысилась в 4-5 раз без снижения качества определений. Это достигнуто благодаря замене некоторых традиционных методов аналитической химии фотометрическими и другими инструментальными методами анализа.

В то же время, фотометрические методы, особенно его экстракционные варианты, не лишены ряда недостатков. Продолжительность определения элементов в пробе, переведенной в соответствующий раствор, со-

ставляет, как правило, не более 10-15 минут, но до этого предшествует зачастую сложная химическая пробоподготовка, необходимая для получения окрашиваемого комплекса, свободного от влияния сопутствующих элементов. Поэтому продолжительность анализа в среднем исчисляется часами, вследствие чего, большинство фотометрических способов анализа, за исключением прямого фотометрирования, малопригодно для осуществления оперативного контроля технологических процессов.

Очевидно, что одним из путей дальнейшего совершенствования аналитического контроля на промышленных предприятиях является освоение и внедрение новых ядерно-физических методов анализа, в частности, рентгенофлуоресцентных методов, о чём уже говорилось во введении.

Ниже приведен обзор по различным ядерно-физическим методам контроля промышленных материалов.

1.2. Радиоизотопные методы анализа

Одним из стремительно развивающихся методов анализа промышленных материалов являются радиоизотопные методы. К ним, в частности, относятся некоторые модификации флуоресцентного рентгено-радиометрического анализа и методы, основанные на явлениях поглощения и рассеяния бета - или гамма-излучения в веществе [64-67].

В настоящее время теория этих методов достаточно изучена. Основные аналитические соотношения и особенности некоторых радиоизотопных методов, представляющих интерес для контроля химического состава продуктов металлургического производства, представлены в таблице 2.

Таблица 1.2

Основные аналитические соотношения радиоизотопных методов анализа

Метод анализа	Сущность метода	Основные соотношения
1	2	3
Гамма абсорбционный [64,7]	Метод основан на различии коэффициентов ослабления гамма-излучения ($E \leq 100$ кэв) у атомов легких и тяжелых элементов	$J_1 = qJ_0 \exp[-\sum m_i C_i x] \quad (1.1)$ J_0 и J_1 – интенсивности излучения до и после поглотителя соответственно; q - коэффициент пропорциональности; m_i - масс. коэф. ослабления i -той компоненты $\text{см}^2/\text{г}$; C_i - весовая доля i -той компоненты, дол. ед.; x -толщина поглотителя $\text{г}/\text{см}^2$

Метод обратного рассеяния бета-частиц [84,85]	Метод основан на зависимости интенсивности обратно рассеянных бета- частиц от эффективного атомного номера рассеивателя - $Z_{эфф}$	$J_p = q J_{над} Z^n_{эфф} \quad (1.2)$ J_p -интенсивность обратно рассеянных бета-частиц; $J_{над}$ - интенсивность падающих на рассеиватель бета- частиц; q - эффективность регистрации бета-частиц; n - величина зависящая от geometr. условий
флуоресцентный рентгено-радиометрический [64,91]	Метод основан на возбуждении и регистрации рентгеновских спектров атомов	$N_i = (N_o / 4 \pi R^2) s \eta (1 - I/S_k) P_k$ $t_m [C / (M_i / \sin \varphi + M_o / \sin \psi)] \quad (1.3)$ N_i -поток характеристического излучения возникающий в насыщенных слоях пробы; N_o -поток первичного излучения R -расстояние от поверхности пробы до детектора; s -площадь пробы; η - коэф. выхода флуор; P_k -вероятн. испускания i -той линии; S_k -величина K -скачка поглощения анализируемого эл-та; t_m -мас. коэф-фициент фотоэл. поглощен. опред-го эл-та для первич. излучения; M_i, M_o -мас. коэф. поглощения хар-го. и перв-го излучений пробой; φ, ψ -углы скольжения к поверх. пробы хар-го и первичн. излучений; C -массовая конц-я опр. элемента.

1.2.1. Абсорбционные методы

В основу методов положено ослабление в веществе потока гамма квантов, нейтронов или бета-частиц. Альфа частицы и протоны для анализа не используются в виду малого значения пробега частиц в веществе и сложности установки для получения протонов.

Ограниченное использование находят и бета-частиц, их применяют в случае определения водорода в некоторых органических соединениях. Это связано с тем, что массовый коэффициент поглощения у водорода существенно отличается от массовых коэффициентов поглощения других элементов, Z/A для водорода равно 1, а для остальных элементов составляет 0,4-0,5, тогда как ослабление электронов в веществе характеризуется эмпирическим соотношением вида $Q = 0,095(Z/A)E^{2/3}_{\text{макс}}$. [68].

Ослабление нейтронов в веществе используется преимущественно для анализа материалов, содержащих элементы с высоким сечением захва-

та нейтронов, таких как бор, литий, кадмий и элементы группы редких земель [69,70].

Возможность определения кобальта в концентратах кобальтовых руд показана в работе [71]; при одержаниях 2-16% кобальта, погрешность определения составила 11% и 2% отн. соответственно, продолжительность измерения не превышает 5 минут.

Для ускоренной оценки содержания тяжелого компонента в промышленных материалах широкое распространение получает гамма абсорбционный метод. Впервые он был применен в США для определения урана и плутония в высокоактивных технологических растворах уранового производства [72].

Об экспрессном (3-5 мин) определении вольфрама в порошках и флотационных пульпах на отечественных предприятиях сообщается в работах [73,74].

Дальнейшее развитие для анализа промышленных материалов получает абсорбционный метод, основанный на использовании двух излучений близких по энергиям и расположенных соответственно выше и ниже 'K' скачка поглощения определяемого элемента. Этот рентгенорадиометрический вариант абсорбционного анализа впервые был разработан физико-технической лабораторией Бимса [75].

Описана [76] методика анализа медно-молибденовых руд по 'K' скачку поглощения. Ошибку в 0,01% молибдена вызывают следующие содержания минералов в пробе (% масс): пирита-2,26, халькопирита -1,5, шеелита - 0,38, вольфрамита - 0,36.

В работе [77] сообщается о применении абсорбционного метода для определения вольфрама, молибдена и ряда других элементов в товарных концентратах обогатительных фабрик.

Предложен [78] способ дифференциального анализа по "K"- скачку поглощения, существенно устраняющий влияние состава наполнителя на результаты определения тяжелых металлов. Авторы считают, что этот способ открывает большие возможности для автоматического контроля содержания вольфрама и других тяжелых элементов в продуктах обогащения.

Предел обнаружения абсорбционных методов по данным [79] составляет 0,01 - 0,2% (абс.), в зависимости от анализируемого продукта и атомного номера определяемого элемента.

Как видно из обзора по использованию абсорбционных методов для анализа промышленных материалов, применение их в настоящее время ограничивается, в основном, для ускоренного определения содержания тяжелых компонентов в рудах и продуктах обогащения. Ряд важных достоинств и потенциальных возможностей метода при этом, особенно в плане автоматического контроля технологических продуктов в потоке, реализованы далеко не в достаточной мере, хотя потребность в таком виде анализа велика.

1.2.2. Методы, основанные на рассеянии гамма - и бета излучения

Для γ - метода характерны те же закономерности, что и для абсорбционных методов. Чувствительность у γ - метода к измерению содержания определяемого элемента в образце несколько хуже чем у последних, так как в первом случае, кроме фотоэлектрического поглощения, имеет место конкурирующий фактор γ - рассеяние. Поэтому γ - метод используется преимущественно в тех случаях, когда доступ к анализируемому объекту ограничен по какой-либо причине или для контроля без разрушения. Например, для определения тяжелых элементов в естественном залегании [74], или при осуществлении анализа без отбора пробы [80] и т.д. В остальных случаях предпочтение отдается абсорбционным методам.

Для ускоренного контроля содержания тяжелых компонентов в технологических продуктах находит применение метод, основанный на обратном рассеянии бета-частиц при взаимодействии с веществом.

Впервые об использовании у нас в стране этого метода было сообщено в работе [81]. при рассмотрении метода обратного рассеяния бета-частиц заслуживает внимание работа Петренко В.Д. [82]. В ней даны практические рекомендации для решения конкретных аналитических задач и изучены вопросы использования метода для автоматического определения вольфрама во флотационных пульпах.

Обзор по различным ядернофизическим методам контроля промышленных материалов и в том числе по применению метода обратного рассеяния бета-частиц дан в работе [83]. К более поздним публикациям об использовании метода для определения тяжелых элементов в рудах и продуктах их переработки можно отнести работы [84-90]. Из них [82-90] посвящены определению молибдена и вольфрама. авторы считают, что возможность применения метода, в первую очередь, зависит от отношения эффективных атомных номеров определяемого компонента и наполнителя, наличия в них мешающих примесей, особенно тяжелых элементов. и т.д.

Метод обратного рассеяния бета-частиц, как следует из обзора, находит преимущественное применение для определения тяжелых компонентов в жидких и порошковых пробах.

Отметим, что в случае анализа порошковых материалов большие затруднения возникают на стадиях подготовки однородных по плотности образцов. Получившие распространение способы пробоподготовки (уплотнение на вибростенде, разравнивание поверхности, прессование до определенного объема и т.д.) не всегда дают положительный эффект в этом отношении. Большую роль при этом оказывают такие факторы как сыпучесть порошков и поэтому в каждом конкретном случае должны быть изучены и подобраны оптимальные условия подготовки образцов, исходя из особенностей анализируемых продуктов.

Другим источником погрешностей является наличие в составе матрицы примесей близких по атомному номеру к определяемому элементу. Например, присутствие никеля при определениях кобальта. В этом случае вероятность завышения результатов анализа весьма велика.

Указанные недостатки существенно ограничивают возможности метода. Обычно коэффициент вариации метода составляет 3-5%, поэтому данный метод практически не применяется для установления качества товарного сырья (допустимая ошибка по ГОСТу до 1% отн.), хотя чувствительность метода в области больших концентраций высока.

В связи с этим, в процессе разработки методик определения рения и кобальта с использованием явления обратного рассеяния бета-частиц, основное внимание уделено методическим приемам подготовки идентичных по рассеивающим свойствам образцов и изысканию способов, позволяющих уменьшить влияние микроабсорбционных неоднородностей образцов на результаты измерений.

1.2.3. Рентгенофлуоресцентные методы

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод (РРМ) является разновидностью рентгеноспектрального метода анализа (РСА). Отличительной особенностью РРМ является возбуждение "K" или "L" - серии рентгеновских спектров атомов ионизирующим излучением радионуклида. Выделение аналитической линии из вторичного спектра осуществляется без его разложения на кристалл анализаторе. Поэтому аппаратура РРМ - метода отличается компактностью и простотой обслуживания [92].

В бывшем СССР, этот метод получил развитие во Всесоюзном институте минерального сырья под руководством Якубовича. В 1960 году были утверждены ряд практических методик определения различных элементов в минеральном сырье [93].

С 1962 года во Всесоюзном институте рудной геофизики проводятся исследования РРМ-метода при каротаже скважин (РРК). Последующие работы Мейера В.А., Нахабцева В.С. показали возможность определения элементов непосредственно в скважинах и стенках горных выработок [92,94].

В дальнейшем многие исследования посвящены вопросам расширения возможностей метода. В этом плане заслуживает внимание способ двухступенчатого возбуждения, отличающийся тем, что с целью улучшения метрологических характеристик РРМ, вторичный спектр возбуждают характеристическим излучением промежуточной мишени [95].

Способ 2-х ступенчатого возбуждения позволяет в ряде случаев снизить предел обнаружения тяжелых металлов в полиметаллических рудах до 0,002-0,08% по массе [95,97].

С целью повышения селективности РРМ-метода применяют систему "детектор - радиатор", как, например, в аппаратуре рентгенофлуоресцентного анализа фирмы "Amdel" [98]. Она позволяет избежать наложения излучений элементов, отличающихся на несколько единиц по атомному номеру. В частности, при определении меди ($Z=29$) в рудах с высоким содержанием железа ($Z=26$) это достигается с помощью радиатора из кобальтовой фольги толщиной 1,5 мг/см.

В последние годы появились реальные предпосылки значительного снижения предела обнаружения РРМ - метода в связи с широким внедрением полупроводниковых детекторов рентгеновского излучения, обеспечивающих энергетическое разрешение порядка 200-300 эВ [99-101]. Современные полупроводниковые спектрометры с вычислительным комплексом позволяют определять в одном образце одновременно несколько элементов, что весьма важно при анализе многокомпонентных систем.

В настоящее время внедрение энергодисперсионных установок на основе Si(Li) и Ge(Li) - детекторов ограничиваются ценой, сложностью в эксплуатации спектрометрического оборудования и необходимостью охлаждения детектора в среде жидкого азота, которым располагают далеко не все промышленные предприятия.

Современное состояние рентгеновских методов анализа показано в работах [102,103]. Отмечается расширение областей применения этих методов и более эффективное использование ВТ для расчета относительных значений интенсивностей флуоресцентного излучения элементов.

Наряду с методами РФА, продолжают получать распространение и радиоизотопные методы РРМ на основе сцинтилляционных детекторов излучения и пропорциональных счетчиков, которые в отдельных случаях удачно дополняют возможности современных многоканальных квантометров.

1.3. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ

Для флуоресцентного рентгеноспектрального анализа (РСА), характерны те же закономерности, что и для рентгенорадиометрического анализа. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ (РСА) основывается на возбуждении флуоресцентного (вторичного) излучения анализируемого вещества первичным рентгеновским излучением. В отличие от РРМ метода возбуждение "К" или "L" - серии рентгеновских спектров атомов осуществляется тормозным рентгеновским излучением и характеристическим излучением вещества анода рентгеновской трубки. Выделение аналитической линии из вторичного спектра осуществляется как с разложением на кристалл анализаторе, так и без его разложения. И методы РСА, и методы РРМ, относятся к РФА, поэтому в дальнейшем, без особой на то необходимости, будут обозначаться как РФА.

Первые работы по использованию вторичных рентгеновских спектров в аналитических целях в нашей стране были выполнены Н. Д. Борисовым и Я. М. Фогелем. Дальнейшее развитие теории и практика РСА получило в работах М. А. Блохина. Под его руководством было налажено производство первых отечественных флуоресцентных спектрометров.

Начиная с 50-х годов, в стране развёртывается широкая сеть аналитических лабораторий, в которых продолжают теоретические и экспериментальные исследования рентгеноспектрального анализа.

Вопросы рентгеноспектрального анализа, достаточно полно для своего времени, были изложены в монографиях И. Б. Боровского и М. А. Блохина [129] и Э. Е. Ванштейна [130]. Приведённые в них исследования быстро устарели, так как данная область аналитики очень бурно развивалась как в нашей стране так и за рубежом.

Более поздние результаты были наиболее полно обобщены в работе Н. Ф. Лосева [141]. В данной работе автором приведён обзор отечественной рентгеноспектральной аппаратуры: одноканальные и многоканальные рентгеновские квантометры ФРК, рассмотрены принципы количественного рентгеноспектрального анализа. В работе подробно рассмотрены вопросы пробоподготовки и различные методы учёта матричного эффекта. Из рассмотренных автором методов, анализ с использованием рассеянного рентгеновского излучения, иначе известного как способ стандарта-фона, впервые предложенный Андерманом и Кемпом в 1958 г. [116], получил наибольшее распространение. Дальнейшие исследования по разработке и применению данного способа приведены в работах [120 – 124, 126, 135].

Но, несмотря на очевидные успехи при решении некоторых задач, проблема устранения матричного эффекта в РСА так и не была полностью решена, и по-прежнему остаётся актуальной.

1.4. Рентгеновский фазовый анализ

Рентгеновский фазовый анализ относится к рентгеноструктурным методам анализа и является одним из самых перспективных рентгеновских методов. Он основывается на дифракции первичного рентгеновского излучения на кристалликах анализируемой порошковой пробы (метод порошка Дебая – Шеррера). Главное отличие от методов РФА заключается в том, что содержание определяемой фазы (компоненты) проводится не по интенсивности характеристической линии определяемого элемента, а по дифракционному максимуму соответствующей фазы. В настоящее время теория рентгеновских дифракционных методов достаточно изучена. Очень подробно теория и методы изложены в руководстве по рентгеновскому исследованию минералов [154]. Основной проблемой в количественном фазовом анализе влияние на результаты анализа - мешающих фаз (т.е. всех

остальных, кроме определяемой) в поликомпонентных системах, иначе говоря – матричный эффект. Предложены различные методы его учёта. Методы внутреннего стандарта [155], методы внешнего эталона и добавления определяемой фазы [156], методы постоянных коэффициентов [157] и другие [158-162]. Но все они не лишены недостатков обусловленных либо сложностью реализации, либо невысокой точностью и экспрессностью.

Создание высокоточного и высокоэкспрессного метода рентгенофазового анализа особенно актуально в связи с задачами геолого-минералогических исследований по поиску новых месторождений нефти, различных полезных ископаемых. Огромные перспективы открываются на пути интегрирования рентгенофлуоресцентных и рентгенофазовых методов.

В заключении отметим, несмотря на то, что тенденция развития аналитического контроля промышленных материалов характеризуется все более возрастающими требованиями к достоверности и оперативности получаемой информации об их химическом составе, тем не менее, во многих отраслях промышленности, в том числе и на предприятиях вольфрамомолибденовой подотрасли, доминирующая роль по-прежнему принадлежит трудоемким методам анализа.

На данном этапе, внедрение в аналитическую практику промышленных предприятий ядерно-физических, рентгеновских и других перспективных инструментальных методов анализа происходит все еще медленными темпами. Не в достаточной мере используются их потенциальные возможности в плане оперативного контроля процессов производства.

В связи с этим, внедрение новых и совершенствование существующих способов количественного анализа, предназначенных для осуществления экспрессного контроля самой разнообразной промышленной продукции, технологических процессов, в том числе для определения компонентов непосредственно в потоке, является в настоящее время актуальной задачей.

В данной работе при разработке РФА - методик экспрессного определения компонентов в продуктах твердосплавного производства, основное внимание уделено фундаментальной проблеме - устранению влияния матричного эффекта на результаты определений, повышению достоверности определения элементов с высоким содержанием, а также с содержанием на уровне предела обнаружения методов, разработке бездисперсионных методов рентгенофлуоресцентного анализа.

Также рассмотрены возможности создания нового направления анализа на основе интегрирования рентгенофлуоресцентных и рентгенофазовых методов. Кроме того, рассмотрены новые возможности использования рентгеновского излучения для количественного определения потоков фотоэлектронов и электронов отдачи, что актуально не только для прикладных, но и для фундаментальных исследований взаимодействия света с веществом.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕНТГЕНОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Исходные соотношения (1-3), устанавливающие связь между (гамма-, бета и рентгеновским) излучением и содержанием определяемого элемента в пробе, применительно к конкретным аналитическим ситуациям носят приближенный характер. Они не учитывают ряд дополнительных факторов, оказывающих влияние на величину аналитического сигнала и являющихся источниками погрешностей анализа.

В разделах 2.1. - 2.3. приводятся результаты исследований инструментального способа учета матричного эффекта, при помощи вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества, возможность его применения для различных методов количественного рентгеновского анализа.

2.1. Способ рентгенорадиометрического анализа при помощи вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества.

Теоретические и экспериментальные основы способа.

Как уже говорилось ранее, главная трудность, с которой приходится сталкиваться при использовании рентгенофлуоресцентных методов - это зависимость результатов определения от химического состава пробы.

Наибольшее распространение среди известных инструментальных методов учета матричного эффекта при РРМ, получил способ спектральных отношений, впервые предложенный В. А. Мейером и В. С. Нахабцевым для анализа тяжёлых элементов [117]. По сути, это модификация метода стандарта – фона, предложенного Андерманом Кемпом для рентгеноспектрального анализа. В качестве аналитического параметра в данном методе используется отношение интенсивностей характеристического излучения определяемого элемента и некогерентно рассеянного пробой первичного излучения [116,117].

Исследованию и использованию способа спектральных отношений посвящено множество работ [90-101,108-119], однако проблема учета матричного эффекта до сих пор решена не полностью [126].

Для пояснения сущности предложенного способа анализа, рассмотрим более детально способ спектральных отношений, являющийся аналогом.

Поток характеристического излучения J_i , возникающий при облучении анализируемой пробы параллельным монохроматическим пучком рентгеновского или γ - излучения с энергией выше энергии К-края поглощения анализируемого элемента, описывается следующим выражением /91/:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi} \times \\ \times (1 - \exp[-(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi) m]) \quad (2.1.1)$$

где R — расстояние от поверхности пробы до детектора;

S — площадь исследуемой пробы; η — коэффициент выхода флуоресценции; p_k — вероятность перехода атома, возбужденного на K -уровень с испусканием характеристического излучения i -линии; S_K — величина K (или L)-скачка поглощения анализируемого элемента; τ_m — массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения первичного излучения определяемого элемента; μ_i и μ_0 — массовые коэффициенты поглощения характеристического и первичного излучений исследуемой пробы соответственно; m — поверхностная плотность пробы;

φ, ψ — углы скольжения к поверхности пробы характеристического и первичного излучений соответственно; C — массовая концентрация анализируемого элемента.

Из выражения (4) следует, что с увеличением энергии фотонов эффективность возбуждения флуоресцентного излучения резко уменьшается, так как массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения τ_m пропорционален E^{-p} , где $p \approx 3$ в области энергий до 100—120 кэВ.

В зависимости от значений поверхностной плотности различают методики измерений в тонких и насыщенных слоях. Для тонких слоев поверхностная плотность настолько мала, что выполняется неравенство $(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi) m \ll 1$ и можно применить приближенную формулу $e^{-x} \approx 1 - x$. Тогда выражение (2.1.1) примет вид:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m C m \quad (2.1.2)$$

Из этого выражения видно, что при постоянной поверхностной плотности имеет место прямая пропорциональность между потоком характеристического излучения и концентрацией анализируемого элемента. Однако реализация этого метода в приборах экспресс-анализа затруднена в связи с необходимостью приготовления очень тонких слоев, особенно при анализе элементов с $Z < 35 \div 40$, когда поверхностная плотность должна быть меньше 5 мг/см^2 .

Методика анализа в насыщенных слоях предусматривает проведение измерений, когда поверхностная плотность пробы достаточно велика и выполняется неравенство $\exp[-(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi) m] \ll 1$.

Тогда выражение (2.1.1) принимает следующий вид:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi} \quad (2.1.3)$$

Знаменатель в общем случае зависит от концентрации анализируемого элемента, причём зависимость интенсивности потока J_i от концентрации анализируемого элемента нелинейна. Поэтому на практике обработка результатов измерений проводится графически на основании градуировочной зависимости $J_i = f(C_{эм})$, построенной по образцовым эталонным пробам с известным содержанием анализируемого элемента.

Значения массовых коэффициентов поглощения μ_i и μ_0 также зависят от вещественного состава наполнителя. Поэтому методика анализа в насыщенных слоях по измерению интенсивности аналитической линии определяемого элемента обеспечивает достаточно высокую точность анализа лишь в том случае, когда вещественный состав наполнителя изменяется незначительно.

Преобразуем (2.1.3) с учётом аддитивности массовых коэффициентов поглощения:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{[\mu_{ia}C + \mu_{im}(1-C)]/\sin\varphi + [\mu_{0a}C + \mu_{0m}(1-C)]/\sin\psi} \quad (2.1.4)$$

где: μ_{ia} и μ_{im} массовые коэффициенты поглощения характеристического излучения анализируемым элементом и наполнителем пробы соответственно; μ_{0a} и μ_{0m} массовые коэффициенты поглощения первичного излучения анализируемым элементом и наполнителем пробы соответственно.

С учётом пропорциональности массового коэффициента поглощения E^{-3}

$$\mu_{0a}/\mu_{ia} = S_k(E_i/E_0)^3; \quad \mu_{0m}/\mu_{im} = (E_i/E_0)^3 \quad (2.1.5, 2.1.6)$$

и окончательно, уравнение (2.1.4) можно записать в следующем виде:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{\mu_{0a}C \left[\frac{(E_0/E_i)^3}{S_k \sin\varphi} + \frac{1}{\sin\psi} \right] + \mu_{0m}(1-C) \left[\frac{(E_0/E_i)^3}{\sin\varphi} + \frac{1}{\sin\psi} \right]} \quad (2.1.7)$$

Преобразуем выражение (2.1.4) для интенсивности характеристического излучения, возникающего в "толстом" образце [127]:

$$J_i = k_i C_a / [(m_{0a}/\sin\psi + m_{ia}/\sin\varphi)C_a + (m_{0m}/\sin\psi + m_{im}/\sin\varphi)C_m] \quad (2.1.8)$$

где: $k_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m$ - коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы и геометрии измерения;

C_a и C_m - содержание определяемого элемента и элементов наполнителя пробы ($C_a + C_m = I$);

Рассмотрим некогерентно рассеянное излучение, массовый коэффициент рассеяния которого слабо зависит от эффективного атомного номера

наполнителя [91]. Это объясняется тем, что при некогерентном рассеянии фотон взаимодействует с отдельными электронами, число которых в единице массы равно $N_A Z/A$, где N_A — число Авагадро, Z — порядковый номер элемента, A — атомная масса. Т.е., массовый коэффициент рассеяния практически не различается для различных элементов.

Аналогично (2.1.8) выражение для интенсивности некогерентно рассеянного от пробы первичного излучения имеет вид [122]:

$$J_2 = k_2 / [(m_{0a} / \sin \psi + m_{2a} / \sin \varphi) C_a + (m_{0m} / \sin \psi + m_{2m} / \sin \varphi) C_m] \quad (2.1.9)$$

где: $k_2 = \frac{J_0}{4\pi R^2} \sigma S \alpha$ - коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы и геометрии измерения; σ - массовый коэффициент некогерентного рассеяния первичного излучения в пробе;

α - коэффициент анизотропии углового распределения некогерентно рассеянного излучения;

m_{2a} и m_{2m} - массовые коэффициенты поглощения рассеянного излучения соответственно в определяемом элементе и наполнителе;

Выражение для аналитического параметра в способе спектральных отношений будет иметь вид:

$$\eta = \frac{J_1}{J_2} = \frac{k_1 C_a / [(m_{0a} / \sin \psi + m_{1a} / \sin \varphi) C_a + (m_{0m} / \sin \psi + m_{1m} / \sin \varphi) C_m]}{k_2 / [(m_{0a} / \sin \psi + m_{2a} / \sin \varphi) C_a + (m_{0m} / \sin \psi + m_{2m} / \sin \varphi) C_m]} \quad (2.1.10)$$

С использованием соотношений (2.1.5,6), и с учётом $\mu_{0a} \approx \mu_{2a}$ и $\mu_{0m} \approx \mu_{2m}$ выражение (2.1.10) примет вид:

$$\eta = \frac{\kappa_i}{\kappa_2} \frac{[m_{0a} C_a (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi) + m_{0m} C_m (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi)] C_a}{m_{0a} C_a [(E_0/E_i)^3 / S_k \sin \varphi + 1/\sin \psi] + m_{0m} C_m [(E_0/E_i)^3 / \sin \varphi + 1/\sin \psi]} \quad (2.1.11)$$

где: E_i и E_0 - энергии характеристического и некогерентно рассеянного излучений.

Полученное выражение определяет зависимость отношения интенсивностей характеристического и рассеянного излучений для метода спектральных отношений от массового коэффициента поглощения пробы при выбранной энергии первичного излучения.

Из выражения (2.1.11) следует, что метод спектральных отношений при анализе элементов средней группы периодической таблицы устраняет влияние вещественного состава наполнителя весьма эффективно только в области малых $C_a \approx 0$, или больших концентраций $C_a \approx 1$ определяемого элемента, когда можно пренебречь соответственно первыми или вторыми слагаемыми числителя и знаменателя. В остальной же области концентраций, для элементов средней группы периодической таблицы, зависимость результатов анализа от изменения матрицы сохраняется.

2.1.1. Бездисперсионные методы РРМ

Для бездисперсионных видов РРМ, в которых используются сцинтилляционные детекторы и пропорциональные счётчики, непосредственное использование исследуемого способа проблематично, так как возникает трудность разрешения аналитических линий различных элементов. В результате теоретических и экспериментальных исследований, указанная проблема была успешно решена, путём выбора для каждого конкретного случая оптимальной спектральной области рассеянного первичного излучения.

Из выражения (2.1.11) следует, что для максимального снижения матричного эффекта, необходимо соблюдение равенства $E_i = E_o$. С этой целью, в некоторых случаях, некогерентно рассеяное излучение от пробы, выделяют сбалансированными фильтрами в спектральной области, вблизи аналитической линии с коротковолновой стороны [119], но в большинстве случаев это условие выполнимо с большим приближением, вследствие известных трудностей отдельной регистрации близких по энергии излучений. Поэтому на практике $E_o \gg E_i$. В этом случае в выражении (2.1.9) зависимость знаменателя от изменения M_{om} более сильная, чем числителя, а это означает, что величина аналитического сигнала J_1/J_2 в свою очередь будет зависеть от вещественного состава наполнителя пробы, т.е. учет матричного эффекта заведомо будет неполным.

Группе авторов ИЯФ АН УЗССР и филиала ВНИИТС УзКТЖМ принадлежит идея способа учета матричного эффекта с использованием вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества при РРМ [132]. Попытки теоретического и экспериментального обоснования способа при РРМ изложены в работах [136, 137, 165]. Но многие вопросы в данном способе остались нерешёнными.

Сущность способа в предлагаемом варианте рентгенометрического анализа состоит в следующем.

Для компенсации неодинакового изменения J_1 и J_2 в выражении (2.1.11) при изменении состава наполнителя пробы, в схему измерения способа спектральных отношений, вводится вспомогательный поглотитель, приготовленный из анализируемого вещества с некоторой поверхностной плотностью d , который устанавливают на пути рассеянного излучения между образцом и детектором при регистрации J_2 [132, 136, 137].

В этом случае аналитический сигнал представляет функцию вида – $J_1/J_2 \exp(-d)$, т.е. при определенных условиях неодинаковые изменения J_1 и J_2 при вариациях поглотительной способности наполнителя, может быть частично или полностью скомпенсировано экспоненциальным членом этой функции.

Выражение для аналитического сигнала в способе анализа со вспомогательным поглотителем имеет вид:

$$\eta' = J_1/J_2 \exp[-(m_{2a}C_a + m_{2m}C_m)d] \quad (2.1.12)$$

где: d - поверхностная плотность поглотителя, г/см².

Укажем, что учет матричного эффекта происходит с достаточной эффективностью, так как величины $m_{эфф.}$ и d , относящиеся к поглотителю, как видно из формулы (2.1.12), входят в показатель степени экспоненциального члена, который при найденных оптимальных условиях "компенсирует" дополнительное приращение J_2 , обусловленное сомножителем $(E_o/E_i)^3$.

На рис.2.1 приведены зависимости, иллюстрирующие степень учета матричного эффекта предлагаемым способом (1) и способом стандарта - фона (2).

Расчеты выполнены по формулам (2.1.11) и (2.1.12) для измерений выполненных при условиях: $Z_a=74$, $Z_m=15-25$, $C_a=C_m=0,5$ (в отн. ед.), $\varphi=90^\circ$, $\psi=45^\circ$, $E_i=60$ кэВ (Wк) и $E_o=100$ кэВ (максимум некогерентно рассеяного излучения радионуклида Se 75), $d = 1,2$ г/см².

Относительные отклонения значений аналитического сигнала по предлагаемому способу и по способу стандарта – фона, составили - 0,2 % и - 7,0% соответственно. Это подтвердило возможность бесдисперсионного рентгенорадиометрического анализа, при использовании вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества, существенно повысить точность анализа /154/. Но нерешенной оставалась проблема нахождения оптимальной величины поверхностной плотности дополнительного поглотителя, которая в рассмотренном выше примере находилась опытным путём, сменой нескольких поглотителей. В результате существенно, в три-четыре раза, увеличивалось время проведения анализа.

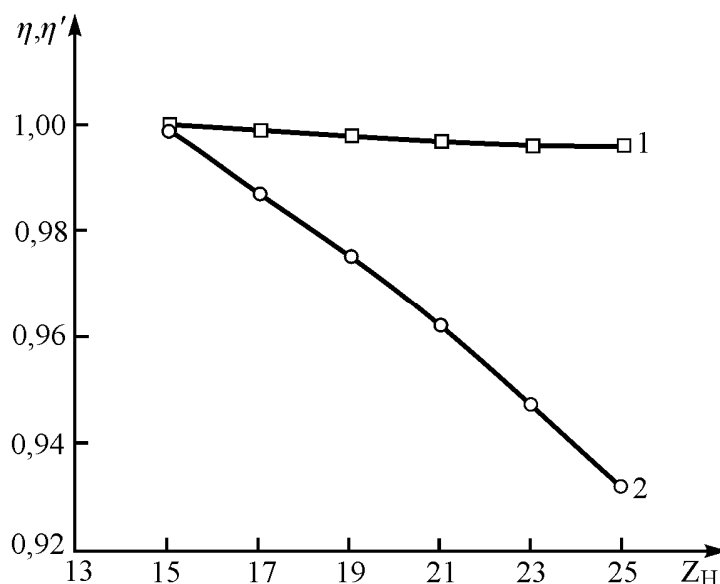


Рис. 2.1. Зависимость аналитического сигнала предлагаемым способом (1); способом стандарта фона (2)

При проведении анализа по предлагаемому способу, используются два образца, изготовленных из одной и той же пробы. Схема измерения показана на рис. 2.2.

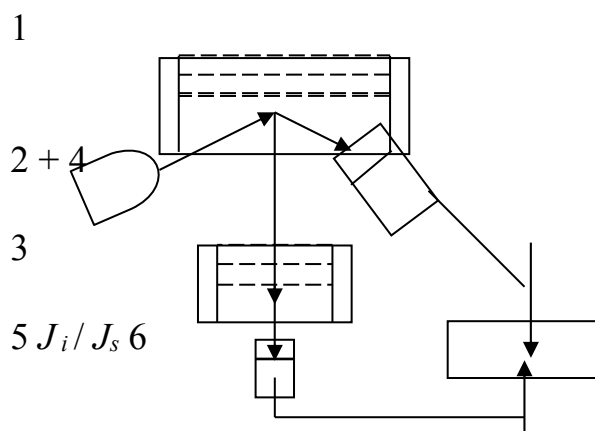


Рис. 2.2 Схема измерения с использованием дополнительного поглотителя:
 1 - образец; 2 - источник изучения; 3 - поглотитель из анализируемого вещества;
 4 - детектор изучения; 5 - детектор излучения; 6 - блок регистрации

Первый образец (в дальнейшем - "образец") с толщиной, превышающей слой насыщения, служит для получения вторичного излучения пробы, состоящего из фотонов флуоресцентного излучения - J_1 и рассеянного первичного излучения - J_2 .

Второй образец (в дальнейшем - "поглотитель") с известной поверхностной плотностью устанавливают между образцом и детектором и измеряют интенсивность - J_3 прошедшего излучения с помощью спектрометра, настроенного на определенный энергетический интервал (в дальнейшем - "спектральная область"). Значение аналитического сигнала находят из отношения зарегистрированных интенсивностей излучений - J_1/J_3 .

Экспериментальную оценку возможностей способа проводили на искусственных смесях (табл.2.1) с помощью сцинтилляционного спектрометра с источником гамма-излучения Se 75.

На рис. 2.3. показаны спектры излучений проб 1 и 3 снятые с помощью бесдисперсионного сцинтилляционного спектрометра с источником гамма-излучения Se 75.

Из рисунка видно, что при изменении эффективного атомного номера наполнителей проб на 7 единиц, интенсивность К-серии излучения вольфрама уменьшается примерно вдвое, что указывает на невозможность проведения количественного определения его содержания в этих пробах, без учета матричного эффекта.

Химический состав искусственных смесей

Номер пробы	Содержание, % масс.			Эффективный атомный номер наполнителя
	Определяемый элемент	Элементы наполнителя		
		вольфрам	молибден	
1	8	—	92,0	12,88
2	8	12,5	79,5	16,38
3	8	25,0	67,0	19,88

Метод спектральных отношений позволил в данном конкретном случае уменьшить разницу в сигналах до 0,2 отн. ед., вместо 4% отн. по расчету. Значения отношения интенсивностей излучения, зарегистрированных в каналах, соответствующих максимуму характеристического и рассеянного излучений, для проб 1 и 3 составили 2,6 и 2,4 отн. ед. (см. рис.2.3).

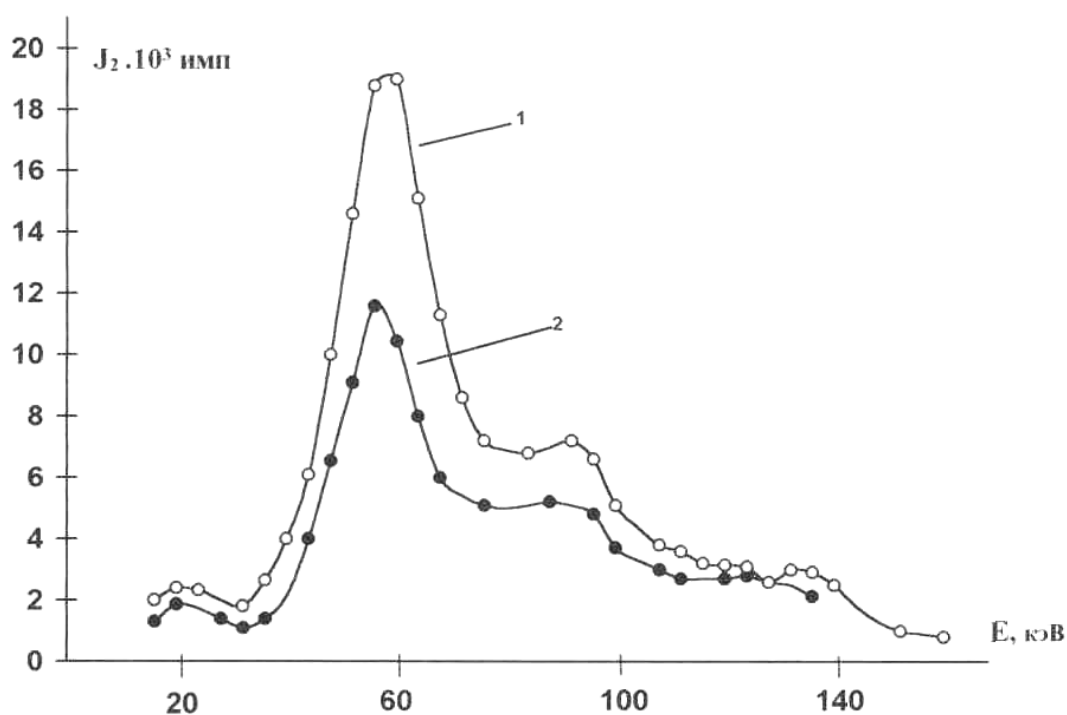


Рис.2.3. Спектры излучения образцов:
 1 - проба, содержащая 8% WO₃ без MoO₃;
 2 - проба, содержащая 8% WO₃ и 25% MoO₃.

Эти же пробы были измерены по предлагаемому способу со вспомогательным поглотителем.

Первоначально, толщину поглотителя выбирали из условия $x = 2/m_{эфф}$. Тогда, согласно $J_1 = J_0 \exp(-m_{эфф} \cdot x)$, имеем: $J_1/J_0 = \exp(2) = 7,4$. Исходя из этого, подбирался поглотитель с поверхностной плотностью соответствующей 6-8 кратному ослаблению суммарного потока (определенных долей характеристического и рассеянного излучений) выбранной спектральной области. Как оказалось, и это будет показано позже, данный критерий не верен [154].

В случае бездисперсионного метода, оптимальную спектральную область подбирали изменением уровня дискриминации при фиксированной ширине окна спектрометра.

Зависимость аналитического сигнала от спектральной области полученная с использованием проб, приведенных в таблице 2.1, показана на рис 2.4.

Представленные кривые на этом рисунке, имеют общую точку пересечения при уровне дискриминации 3,3 В, являющейся в данном случае нижней границей спектральной области с шириной 2,0 В.

Для проб 1,2 и 3 энергетический интервал "3,3 В + 2,0 В" оказался той оптимальной спектральной областью, при которой учет матричного эффекта происходит полностью.

Таким образом, полученные результаты наглядно доказывают возможность учета матричного эффекта в широком диапазоне изменения состава наполнителя пробы применением вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества.

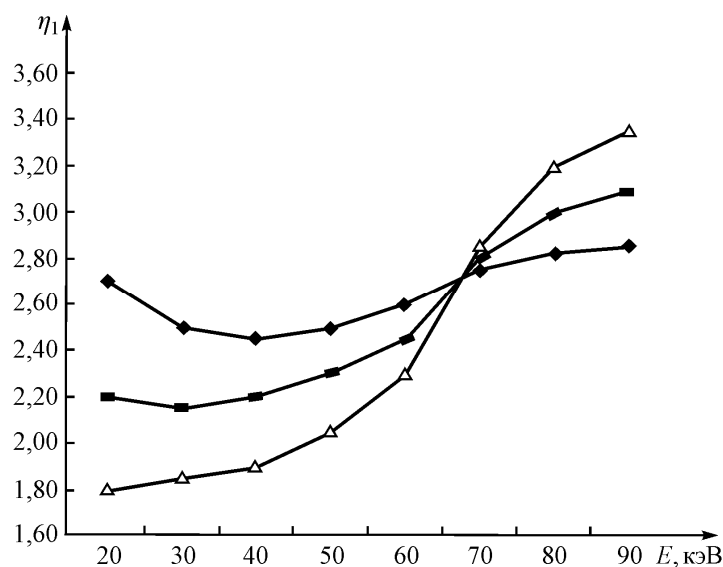


Рис. 2.4. Зависимость аналитического параметра η_1 от спектральной области излучения J_3 :
 ◆ – проба № 1; ■ – проба № 2; △ – проба № 3

Дальнейшие исследования проводились с использованием проб, представленных в таблице 2.2.

Цель этих исследований состояла в установлении зависимости оптимальной спектральной области от содержания определяемого элемента, а также в оценке коэффициента чувствительности способа

Таблица 2.2

Химический состав и значения
эффективного атомного номера наполнителей проб

Серия	Номер пробы	Содержание (%)			Z_H
		Определяемый элемент, W	Наполнитель		
			Mo	SiO ₂	
I	1	8	–	92,0	9,9
	2	8	7,50	84,5	12,1
	3	8	15,0	77,0	14,6
II	1	15	–	85,0	9,2
	2	15	7,50	77,5	11,5
	3	15	15,0	77,0	13,9
III	1	25	–	75,0	8,1
	2	25	7,50	67,5	10,4
	3	25	15,0	60,0	12,8

Экспериментальные зависимости, полученные на пробах серии 1-4, приведены на рис 2.5. В них отчетливо наблюдаются энергетические области, в которых происходит полное устранение влияния матричного эффекта (точки а, б, в и г). Причем, как следует из рисунка, учет матричного эффекта происходит во всем исследуемом диапазоне содержания вольфрама и практически в одной энергетической области (с точностью до 5 кэВ), что указывает на возможность определения компонентов данным способом в широком диапазоне их концентрации в пробах сложного вещественного состава.

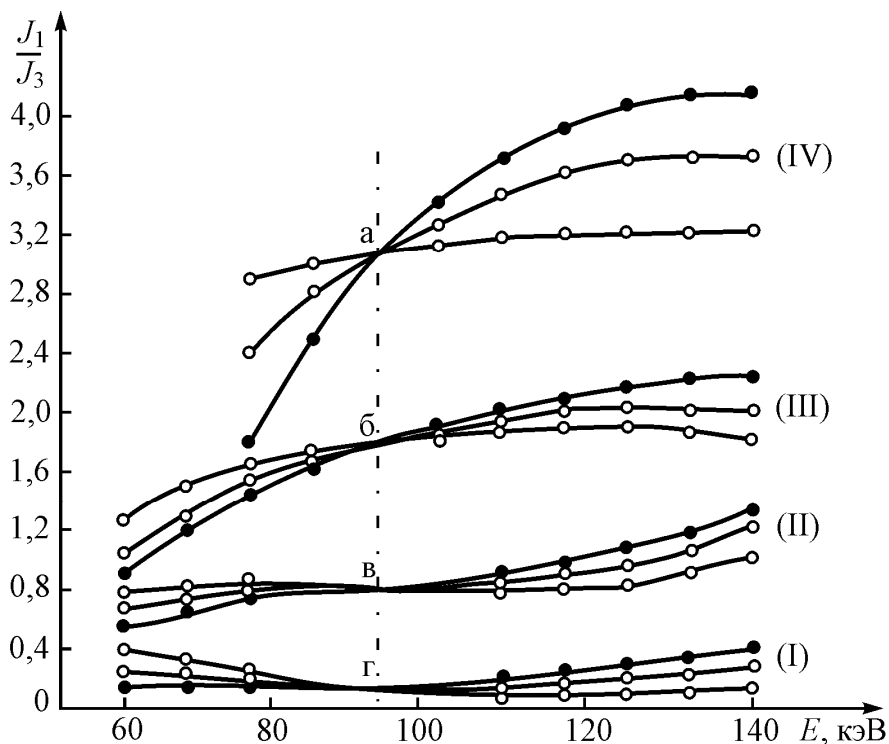


Рис. 2.5. Экспериментальные зависимости аналитического сигнала от спектральной области I – 0 %W; II – 8,0 %W; III – 15 %W; IV – 25 %W

На рис.2.6 показана градуировочная зависимость аналитического сигнала от содержания вольфрама в пробах серии 1-4, построенная по данным графиков, приведенных на рисунке 2.5. На том же рисунке было показано, что относительные отклонения положений точек "а", "б", "в" и "г" (от усредненного значения, обозначенного пунктиром) по энергетической шкале составляет до 5 кэВ, что пропорционально измерению величины сигнала соответственно до 0,05 отн. ед.

Вследствие этого, погрешность определения вольфрама с учетом коэффициента чувствительности, составляет 2,5% отн. в диапазоне 8-25% масс вольфрама.

При разбивке этого диапазона на более малые поддиапазоны, например 8-15 % и 15-20 % масс. Вольфрама, погрешность определения в них удастся снизить до 0,7-1,0 % отн. за счет возможности подбора оптимальной спектральной области для каждого из этих поддиапазонов в отдельности.

Последнее объясняется тем, что спектральная область обычно подбирается оптимальной для среднего содержания элемента контролируемого диапазона. Поэтому погрешность на краях диапазона из-за отличия заданной спектральной области от оптимальной, как правило несколько выше, чем в середине диапазона в зависимости от сложности вещественного состава анализируемых продуктов.

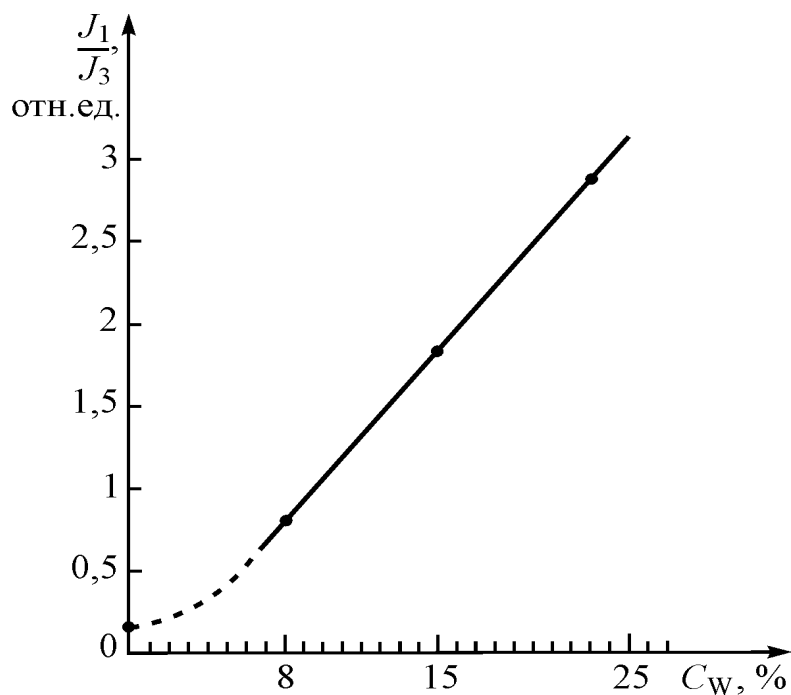


Рис. 2.6. Градуировочная зависимость аналитического сигнала от содержания W

Следовательно, при значительных вариациях состава наполнителей проб, чем уже контролируемый диапазон, тем меньше будет погрешность определений за счет уменьшения вклада в суммарную погрешность систематической составляющей, обусловленной неполным учетом матричного эффекта.

Таким образом, в каждом конкретном случае ширина контролируемого диапазона элементов, (диапазон, в котором возможен анализ с заданной погрешностью при данной спектральной области) определяется предъявляемыми требованиями к погрешности анализа. Искусственные смеси (табл.4) относятся к системам $M_{oa}/M_{om} > 1$, (M_{oa} и M_{om} - эффективные массовые коэффициенты ослабления гамма-излучения, относящиеся соответственно к определяемому элементу и компонентам наполнителя).

Применительно к этим системам был рассмотрен вопрос о коэффициенте чувствительности предложенного способа. При проведении анализа со вспомогательным поглотителем в формировании сигнала J_1/J_3 участвуют по существу два метода - рентгенорадиометрический и абсорбционный. Из этого следует характерная для предложенного способа особенность: с увеличением в анализируемой пробе содержания определяемого элемента (более тяжелого), интенсивность его характеристического излучения J_1 соответственно возрастает, в то время как интенсивность суммарного излучения (рассеянное + характеристическое излучение), прошедшего через

поглотитель J_3 , уменьшается, вследствие увеличения в нем доли тяжёлого компонента. В результате увеличение сигнала рентгенорадиометрического метода, дополняется чувствительностью абсорбционного метода.

Таким образом, можно сказать, что коэффициент чувствительности предлагаемого способа при одних и тех же условиях, будет всегда больше по сравнению с вариантом анализа по способу спектральных отношений или обычным вариантом рентгенорадиометрического анализа.

На рис.2.7 показаны зависимости аналитического сигнала от содержания вольфрама при различных способах измерений: предлагаемым способом (1), способом стандарта-фона (2) и обычным вариантом анализа (3).

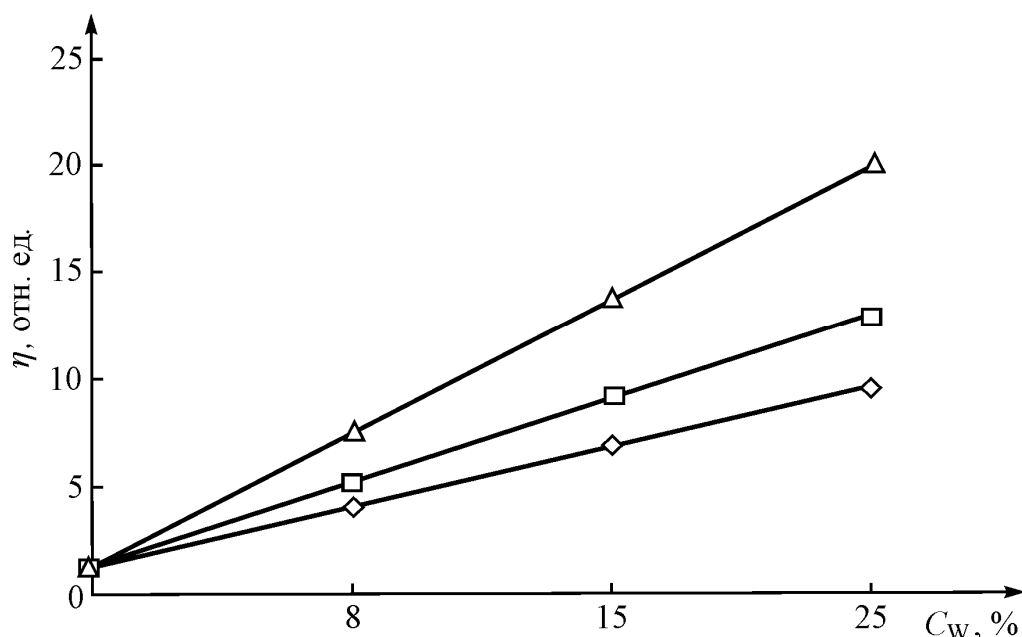


Рис. 2.7. Зависимость аналитического параметра от содержания вольфрама:
 \diamond – J_1 , прямой способ; \square – J_1/J_2 , способ стандарта-фона;
 Δ – J_1/J_3 , предлагаемый способ

Из этого рисунка видно, что предположение, изложенное выше, хорошо согласуется с экспериментом.

До сих пор рассматривались возможность определения компонентов в пробах с переменным эффективным атомным номером наполнителя, относящихся к системе $M_{од}/M_{ом} > 1$, наиболее типичной для технологических продуктов вольфрамового и молибденового производства. Причем, диапазон содержания определяемого элемента в экспериментальных пробах составлял 0-25% масс.

Указанный интервал является оптимальным для предложенного способа анализа, как впрочем, и для рентгенорадиометрического метода в целом.

В более высоких диапазонах концентрации определяемого элемента, эффективность использования вспомогательного поглотителя снижается. Это связано с резким уменьшением приращения интенсивности характери-

стического излучения определяемого элемента от его содержания в анализируемой пробе (за счет увеличения самопоглощения), а при содержаниях определяемого элемента 50% и более, приращение полезного сигнала находится на уровне случайной составляющей погрешности измерений. В результате этого, анализ систем, в которых выполняются условия $M_{oa}/M_{om} \gg 1$, предлагаемым способом по существу сводится к абсорбционному определению, т.е. превалирующая роль в создании аналитического сигнала J_i/J_3 будет принадлежать абсорбционному методу, который, как известно, не обладает селективностью анализа.

В связи с этим анализ богатых продуктов по содержанию определяемого элемента, целесообразно проводить данным методом с разбавлением проб в 2-2,5 раза.

Перейдем теперь к рассмотрению систем $M_{oa}/M_{om} < 1$.

Сущность предложенного способа применительно к анализу систем $M_{oa}/M_{om} < 1$ остается неизменной: критерий выбора оптимальной спектральной области и поверхностной плотности поглотителя остаются теми же, что и при $M_{oa}/M_{om} > 1$. Ниже проиллюстрированы результаты исследований, полученные на искусственных растворах парамолибдата аммония, представляющих из себя типичную систему $M_{oa}/M_{om} < 1$: определяемым элементом служил молибден, а в качестве мешающего компонента был использован вольфрам.

Химический состав и значения эффективного атомного номера наполнителей проб представлены в табл.2.3.

Таблица 2.3

Химический состав и значения эффективного атомного номера наполнителей проб

Серия	Номер пробы	Содержание, мас.%			Эффект. атомный номер наполнителя $Z_i = \frac{Z_i C_i}{\sum Z_i C_i}$
		определяемый элемент	компоненты наполнителя		
			Mo	W	
I	1	1	–	99,0	7,50
	2	2	–	98,0	7,43
	3	5	–	95,0	7,20
II	1	1	0,5	98,5	7,84
	2	2	0,5	97,5	7,76
	3	5	0,5	94,5	7,53
III	1	1	1,0	98,0	8,17
	2	2	1,0	97,0	8,09
	3	5	1,0	94,0	7,87
IV	1	1	2,0	97,0	8,83
	2	2	2,0	96,0	8,76
	3	5	2,0	93,0	8,53

Спектр излучения одного из исследуемых растворов показан на рисунке 2.8 (для наглядности и удобства изложения материала приведен спектр, полученный с помощью энергодисперсионной установки с Si(Li) детектором, источником возбуждающего излучения служил радионуклид америций - 241).

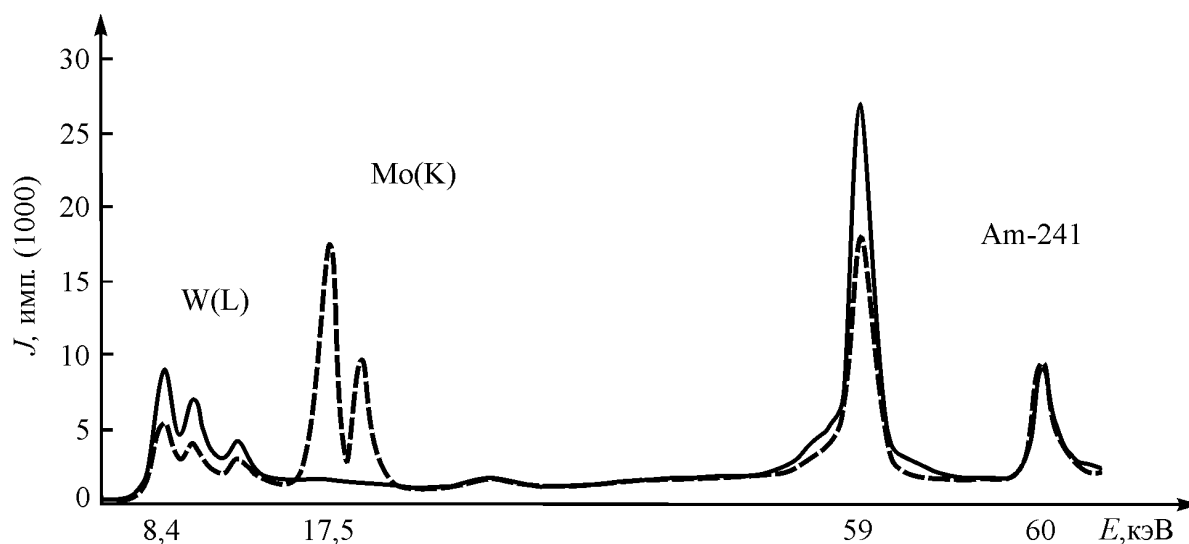


Рис. 2.8. Спектр излучения синтетических проб, снятый на кремний-литиевом детекторе: ———— — проба № 1 серии 1; ----- — проба № 3 серии 1

Из рисунка видно, что вторичный спектр излучения состоит из L-серии характеристического излучения вольфрама (энергетический интервал 8 - 15 кэВ), K-серии характеристического излучения молибдена (энергетический интервал 15 - 20 кэВ), некогерентного и когерентного составляющих рассеянного излучения радионуклида ^{241}Am (энергетический интервал 45 - 60 кэВ).

Условно разобьем спектр излучения образца на три спектральные области: А - (15 - 20 кэВ), Б - (45 - 60 кэВ) и В - (15 - 60 кэВ).

Рассмотрим на фоне мешающего влияния, оказываемого вольфрамом, поведение аналитического сигнала в зависимости от выбираемого энергетического интервала при регистрации излучения, прошедшего через поглотитель.

На рис. 2.9 показаны зависимости аналитического сигнала от содержания молибдена в пробах серии I - IV (табл.5.).

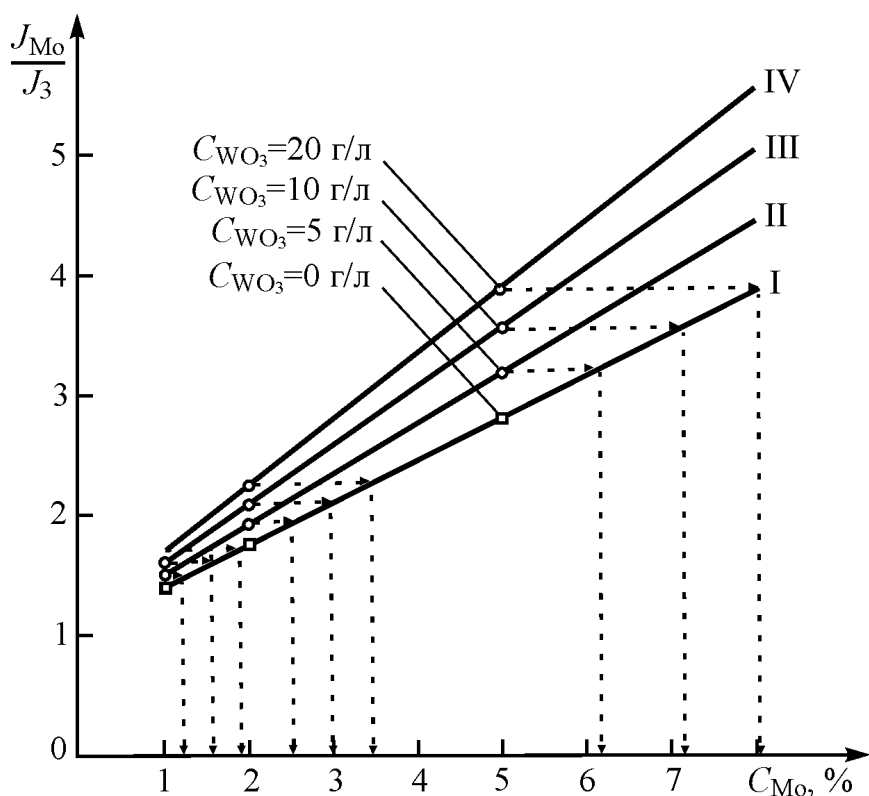


Рис. 2.9. Зависимость аналитического сигнала от содержания Мо

Спектральной областью при регистрации прошедшего излучения служил энергетический интервал "А". Из рисунка видно, что введение в исходный раствор серии I вольфрама до 2% по массе, приводит к завышению результатов определения молибдена до 25 - 50% от его действительного значения.

Причина столь высокого завышения результатов связана с особенностями выбора спектральной области и может быть объяснена следующим. При введении в исходный раствор добавки тяжелого компонента, его поглощающая способность возрастает, что приводит в какой-то мере к снижению интенсивности аналитической линии - J_i и интенсивности излучения, прошедшего через поглотитель - J_3 . При этом ослабление излучения J_3 в поглотителе, имеющего толщину 6 - 8 кратного поглощения, значительно превосходит ослабление, претерпеваемое аналитической линией J_i в излучателе.

В рассматриваемом случае, аналитическая линия J_i и излучение, проходящие через поглотитель J_3 - это одно и то же излучение, так как в качестве спектральной области был выбран энергетический интервал "А".

Вследствие этого, величина аналитического сигнала J_i/J_3 будет завышена, и соответственно будут завышены результаты определения молибдена в растворах. Из рис.2.9 видно, что завышение результатов пропорционально величине вводимой добавки мешающего элемента.

Другая серия зависимостей аналитического сигнала от массовой доли молибдена в растворах, приведена на рис.2.10. В качестве излучения, регистрируемого после прохождения через поглотитель, было использовано рассеянное от пробы первичное излучение (энергетический интервал "Б").

Здесь наблюдается обратная закономерность по сравнению с зависимостями, приведенными на рисунке 2.9. При введении в исходный раствор добавки тяжелого компонента, результаты определения молибдена получаются заниженными по сравнению с действительными его содержаниями в растворах.

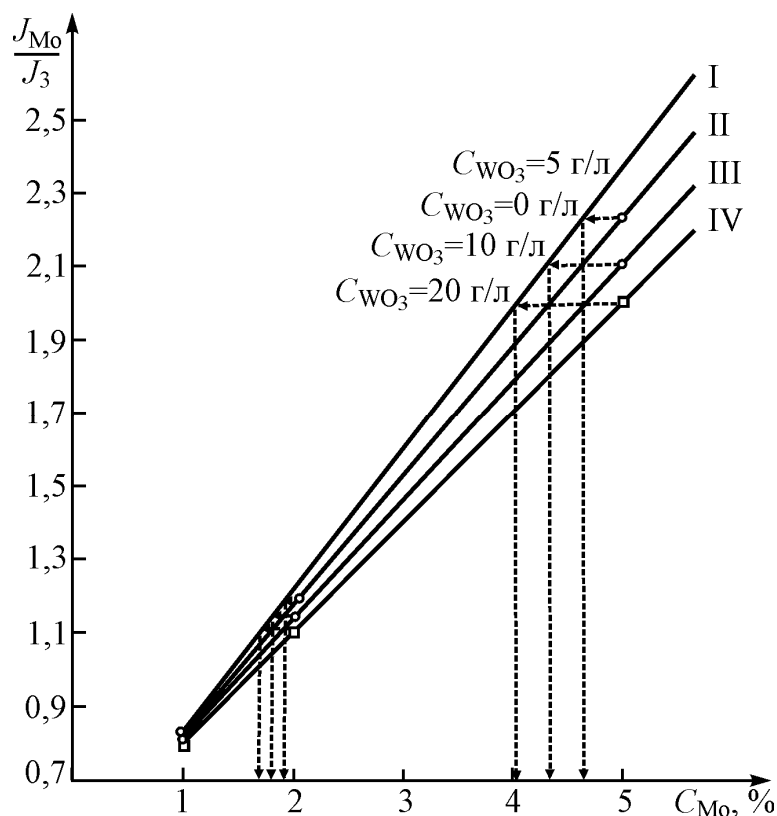


Рис. 2.10. Зависимость изменения аналитического параметра от содержания Мо и W и спектральной области излучения

Причиной являются отличия в значениях энергии К - серии излучения молибдена (17,5 кэВ) и рассеянного от пробы первичного излучения (50 кэВ), регистрируемого в качестве стандарта.

Введение добавки из тяжелого элемента также способствует уменьшению интенсивностей, участвующих в создании сигнала J_i/J_3 , однако ослабление, претерпеваемое аналитической линией J_i в пробе при этом более значительно, чем ослабление более жесткого излучения стандарта при прохождении через поглотитель.

Таким образом, величина аналитического сигнала J_i/J_3 после введения в раствор добавки будет меньше, чем от исходного раствора, следовательно, и результаты определения молибдена будут соответственно занижены, что действительно подтверждается экспериментальными данными.

В условиях данного эксперимента, оптимальной спектральной областью для излучения J_3 является энергетический интервал "В".

Зависимость аналитического сигнала от содержания молибдена в растворах при оптимальной спектральной области показана на рис.2.11, из которого видно, что результаты измерений проб внутри каждой серии растворов практически не отличаются друг от друга.

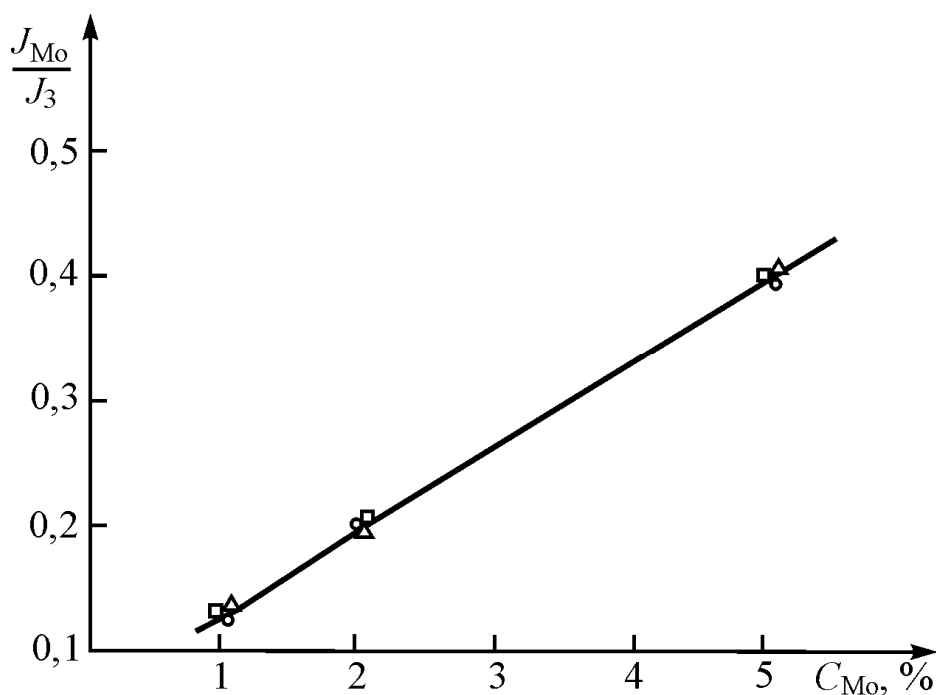


Рис. 2.11. Зависимости изменения аналитического параметра от содержания Мо для различных серий растворов:

- содержание вольфрама в 0 г/л;
- содержание вольфрама в 5 г/л;
- △— содержание вольфрама в 10 г/л;
- ◇— содержание вольфрама в 20 г/л

Следовательно, содержащийся в растворах вольфрам, при найденных условиях измерения, не оказывает заметного влияния на определение массовой доли молибдена.

Таким образом, варьируя энергетический интервал при регистрации излучения стандарта, можно подобрать такую его эффективную длину волны, при которой происходит полное устранение влияния матричного эффекта на результаты определения элементов в системах $M_{oa}/M_{om} < 1$.

2.1.2. Энергодисперсионные методы РРМ

Как видно из вышесказанного, наиболее просто предлагаемый способ реализуется для энергодисперсионных методов рентгенорадиометрического анализа, характеризующихся высоким энергетическим разрешением спектрометрической аппаратуры. В качестве детекторов в этом случае используются полупроводниковые детекторы, в основном кремний литиевые, позволяющие эффективно разрешать характеристические линии различных элементов, когерентного и некогерентного рассеяния первичного излучения.

Главным недостатком исследуемого способа, была необходимость подбора поверхностной плотности поглотителя опытным путем для каждого конкретного случая, что снижало экспрессность и точность способа. Условие 6-8 кратного ослабления вспомогательным поглотителем проходящего излучения, ничем не обоснованно, и хотя в некоторых случаях близко к оптимальному, эта близость имеет случайный характер.

Для решения этой проблемы, автором данной работы, показана возможность расчета для каждой конкретной пробы, точного значения поверхностной плотности поглотителя, соответствующего полному учету матричного эффекта.

Аналитический параметр - $\eta = J_1/J_2$ может быть представлен в виде:

$$\eta = \frac{\kappa_i}{\kappa_2} \frac{[m_{0a}C_a(1/\sin\varphi + 1/\sin\psi) + m_{0m}C_m(1/\sin\varphi + 1/\sin\psi)]C_a}{m_{0a}C_a[(E_0/E_i)^3/S_k \sin\varphi + 1/\sin\psi] + m_{0m}C_m[(E_0/E_i)^3/\sin\varphi + 1/\sin\psi]} \quad (2.1.14)$$

где: κ_1 и κ_2 - коэффициенты пропорциональности, не зависящие от химического состава пробы; C_a и C_m - содержание определяемого элемента и элементов наполнителя пробы ($C_a + C_m = 1$); m_a и m_m - массовые коэффициенты поглощения первичного излучения в определяемом элементе и в наполнителе пробы; φ и ψ - углы отбора характеристического излучения к поверхности пробы и скольжения первичного излучения; E_0 и E_i - значения энергий первичного и характеристического излучений соответственно. Из анализа данного выражения следует, что метод спектральных отношений эффективен только в области очень малых $C_a \approx 0$, или очень больших концентраций $C_a \approx 1$ определяемого элемента, в остальной же области, для элементов средней группы периодической таблицы, зависимость результатов анализа от изменения матрицы сохраняется. Как видно из выражения (2.1.14), и что подтверждается экспериментальными данными, аналитический параметр η (для проб равной концентрации определяемого элемента $C_a - Const$, но различным химическим составом и значениями m_m), нелинейно убывает с ростом массового коэффициента поглощения первичного излучения в наполнителе пробы при выбранной энергии первичного излучения (рис.2.12).

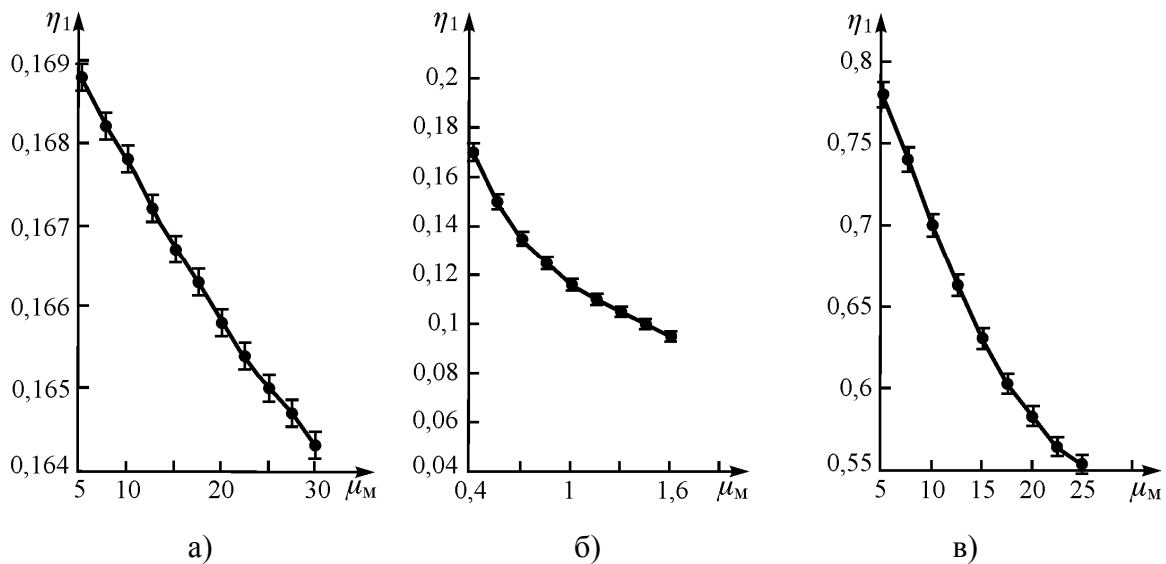


Рис. 2.12. Зависимость аналитического параметра η от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы μ_1 при определении W в W-конcentратах, отходах на источнике ^{109}Cd (а); Mo в Mo-конcentратах на источнике ^{241}Am (б); Co в Co-промпродуктах на источнике ^{238}Pu (в)

В способе с дополнительным поглотителем, в качестве аналитического параметра, берется отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента в прямом измерении (без поглотителя), к интенсивности некогерентно рассеянного пробой первичного излучения, прошедшего через дополнительный поглотитель:

$$\eta_1 = \frac{J_1}{J_2} = \frac{\kappa_i}{\kappa_2} \frac{[m_{0a} C_a (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi) + m_{0m} C_m (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi)] C_a}{m_{0a} C_a [(E_0/E_i)^3 / S_k \sin \varphi + 1/\sin \psi] + m_{0m} C_m [(E_0/E_i)^3 / \sin \varphi + 1/\sin \psi]} \times \exp[(m_{0a} C_a + m_{0m} C_m) d] . \quad (2.1.15)$$

Как следует из выражения, и что подтверждается экспериментальными данными, аналитический параметр η_1 как функция от переменной величины m_{0m} , при фиксированных значениях C_a , C_m , m_{0m} , при выбранной энергии первичного излучения, имеет вид кривой с минимумом, зависящим от поверхностной плотности поглотителя d (рис.2.13).

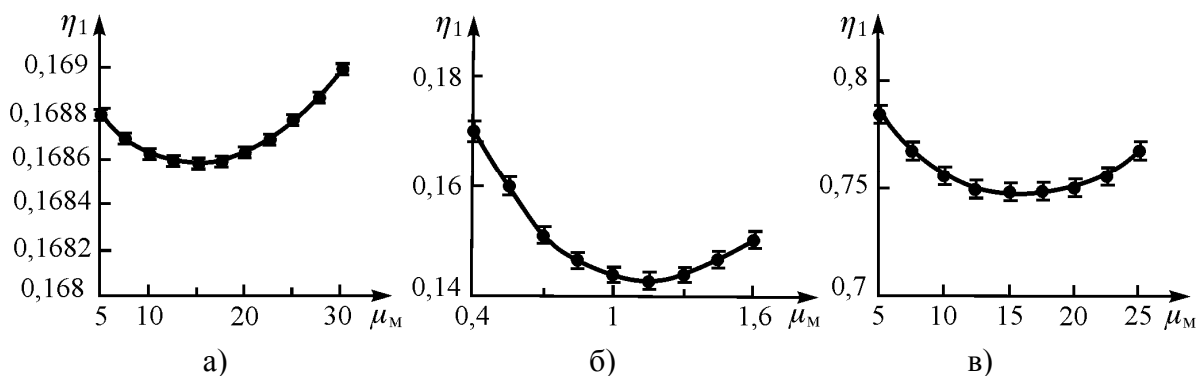


Рис. 2.13. Зависимость аналитического параметра η_1 от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы μ_1 при определении W в W-отходах на источнике ^{109}Cd (а); Mo в Mo-конcentратах на источнике ^{241}Am (б); Co в Co-промпродуктах на источнике ^{238}Pu (в) (значения параметров η_1 пронормированы относительно параметров η)

Наиболее полный учет матричного эффекта происходит в области минимума аналитического параметра η_1 . Изменяя поверхностную плотность поглотителя можно изменять степень учета матричного эффекта для данной пробы, имеющей соответствующее значение массового коэффициента поглощения наполнителя. Проблема заключалась в том, что для каждой конкретной пробы, с неизвестным значением коэффициента поглощения m_{0m} , приходилось подбирать опытным путем поверхностную плотность поглотителя d , соответствующую минимуму аналитического параметра, сменой нескольких поглотителей с различной поверхностной плотностью или использовать один поглотитель для всех проб. Для устранения этого недостатка, снижающего экспрессность и точность способа, автором данной работы, найдена возможность расчета для каждой конкретной пробы, точного значения поверхностной плотности поглотителя, соответствующего наиболее полному учету матричного эффекта.

Как уже говорилось, наиболее полный учет матричного эффекта происходит в области минимума аналитического параметра η_1 . Взяв производную от η_1 по m_m при фиксированных прочих параметрах и приравняв ее нулю, после определённых преобразований можно выразить поверхностную плотность d как функцию от интенсивностей аналитической линии определяемого элемента J_i и некогерентно рассеянного первичного излучения J_2 в прямом измерении.

$$d = \frac{J_1 J_2}{K_1 K_2} m_{0a} (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi) (E_0/E_i)^3 (1 - 1/S_{k,L}) / \sin \varphi \quad (2.1.16)$$

Необходимо помнить, что при взятии производной, величина d также фиксировалась. Т.е. предполагалось использование одного поглотителя

для проб в интервале изменения коэффициента поглощения наполнителя, от минимального до максимального. Как видно из последнего выражения, для любой пробы можно рассчитать оптимальное значение поверхностной толщины поглотителя d , соответствующее максимальному учету матричного эффекта в рассматриваемом интервале, полагая, что проба находится в середине интервала изменения поглотительной способности проб.

На рис.2.14 приведены зависимости аналитических параметров от поглотительной способности наполнителей, иллюстрирующие степень учета матричного эффекта способом стандарта - фона (1) и предлагаемым способом (2).

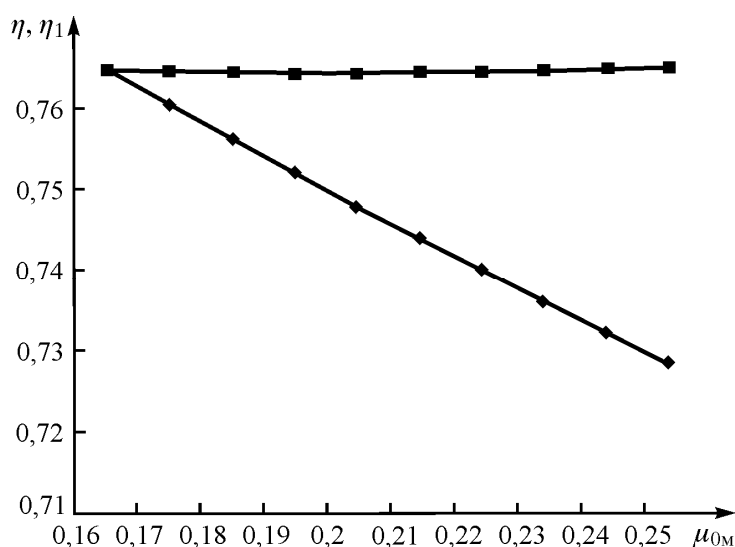


Рис. 2.14. Зависимости аналитических параметров от поглотительной способности наполнителей (значения параметров пронормированы относительно друг друга):

◆ – способ стандарта-фона, $\eta(\mu_{0i})$; ■ – предлагаемый способ, $\eta_1(\mu_{0i})$

Расчеты аналитических параметров выполнены по формулам (2.1.14) и (2.1.15), для систем с постоянным содержанием вольфрама ($Z_a=74$) $C_a=C_m=0,5$ (в отн. ед.), при изменении эффективного атомного номера наполнителя в интервале $Z_m=15 \div 25$ ($\mu_{0m}=0,16 \div 0,25$ см²/г). Энергии первичного и характеристического излучений соответственно равнялись $E_o=117$ кэВ (максимум некогерентно рассеяного излучения радионуклида Со 57) и $E_i=59$ кэВ ($K\alpha$ - серия W). Измерения проводились на Si(Li) ППД с геометрией $\psi=45^\circ$, $\varphi=90^\circ$. Величина поверхностной плотности поглотителя для вышеуказанных условий, рассчитывалась по формуле (2.1.16) и составила (для середины интервала изменения эффективного атомного номера наполнителя) $d = 1,19$ г/см².

Полученный результат практически полностью совпал со значением поверхностной плотности, подобранной для этих же проб и условий при

бездисперсионном анализе опытным путем ($d = 1,2 \text{ г/см}^2$). При этом в несколько раз было сокращено время анализа.

Как видно из рисунка, относительные отклонения значений аналитического сигнала по предлагаемому способу и по способу стандарта - фона соответственно составили $= 0,1 \%$ и $= 5,0 \%$. Т.е. точность анализа с рассчитанным (по формуле 2.1.16) значением поверхностной плотности, возросла \cong в 50 раз.

Экспериментальная оценка возможностей способа для энергодисперсионного анализа проводилась на искусственных смесях (табл.3), а также и на других образцах, с помощью энергодисперсионного анализатора на основе кремний-литиевого полупроводникового детектора с источниками Se 75, Co 57, Am 241, Pu 238 и Cd 109.

Спектры излучений проб 1 и 3 (табл. 3), снятые с помощью бездисперсионного сцинтиляционного спектрометра с источником гамма-излучения Se 75 и энергодисперсионного анализатора на основе кремний-литиевого полупроводникового детектора с источником гамма-излучения: Am 241, показаны на рис. 2.15 а и б.

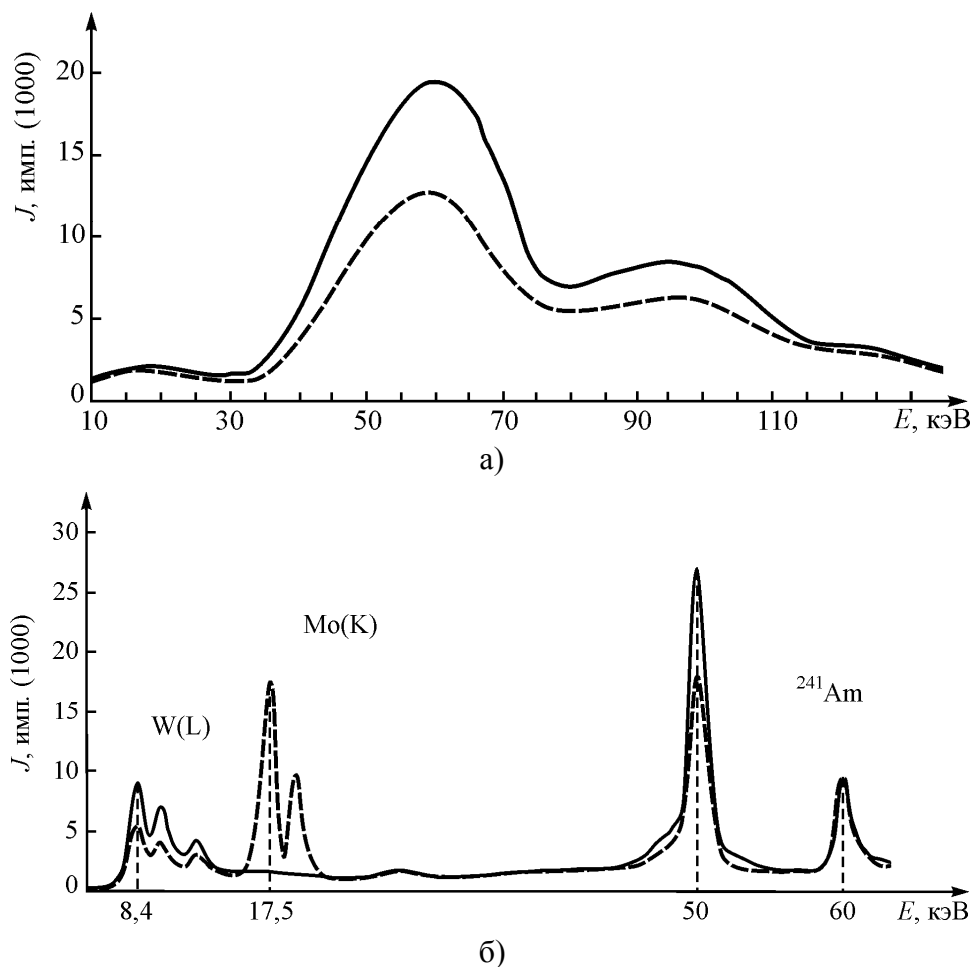


Рис. 2.15. Спектр излучения синтетических проб снятый на сцинтиляционном детекторе с источником γ -излучения ^{75}Se (а) и на кремний-литиевом детекторе с источником γ -излучения: ^{241}Am (б)

В разделе 2.1.1. говорилось о том, что для бездисперсионных методов РРМ, приходится использовать изотопы с энергией первичного излучения E_0 , как можно большей энергии характеристического излучения E_i , что обусловлено низким разрешением регистрирующих детекторов. Казалось бы, что для энергодисперсионных методов, свободных от этой проблемы, предпочтительней источники с $E_0 \approx E_i$, при этом величина входящая в выражение (2.1.11) - $(E_0 / E_i)^3 \approx 1$, а аналитический параметр для проб с постоянным C_a , но изменяющимся m_{0m} , также не меняется $\eta \cong \text{Const}$. Т.е. в этом случае, способ спектральных отношений полностью решает проблему учёта матричного эффекта. Но существует ограниченное количество изотопов применяющихся в РРМ ([91] Приложение 1), поэтому добиться условия приближённого равенства энергий излучений для всех определяемых элементов, практически невозможно. Исходя из этого, логично предположить, что наиболее оптимальными источниками первичного излучения, являются те, у которых энергия E_0 как можно ближе, с большей естественно области, к энергии E_i . Но в какой степени в этом случае будет учитываться матричный эффект? Этот вопрос рассмотрен на следующих конкретных примерах. Выше уже рассматривался пример определения вольфрама в системах подобных вольфрамовым концентратам по $K\alpha$ линии с источником Со 57 (рис. 15). В этом случае, относительное отклонение аналитического параметра η (в пределах изменения m_{0a}), составило для способа спектральных отношений 5% , в то время как для исследуемого способа всего лишь 0,1%. Но в этом случае $E_0 = 122$ кэВ $\gg E_i = 59$ кэВ и результат ожидаемый. Рассмотрим пример определения вольфрама в концентратах и отходах по $L\alpha$ линии $E_i = 8,4$ кэВ (при наличии меди можно использовать $L\beta$ линию $E_i = 9,7$ кэВ). В этом случае наиболее применяемым является изотоп Cd 109 с $E_0 = 22,6$ кэВ. Зависимости η и η_1 для данного примера приведены на рисунках 2.12 а и 2.13 а. Как видно из рисунков, величина относительного отклонения аналитического параметра в пределах изменения поглощательной способности наполнителя $5 \div 30$ см²/г при $C_a=0,7$, для способа спектральных отношений составила 2,7%, а для исследуемого способа – 0,24%. И это при условии использования для всех проб рассматриваемого интервала только одного поглотителя, с величиной поверхностной плотности определённой для середины интервала поглощательной способности наполнителя проб.

Зависимости приведённые на рисунках 2.12 и 2.13 и полностью подтверждают данные выводы:

При определении Мо в Мо - концентратах на источнике Am - 241 ($E_i = 17,5$ кэВ, $E_0=62$ кэВ, $C_a =0,3$, $m_{0a} = 4,3$ см²/г, $m_{0m}= 0,4 \div 1,6$ см²/г), относи-

тельные отклонения составили: $\Delta\eta = 44\%$ а $\Delta\eta_1$ (при использовании одного поглотителя для всего интервала проб) = 16% .

При определении C_0 в C_0 - промпродуктах на источнике $Pu - 238$ (в), ($E_i = 7,5$ кэВ, $E_0 = 15,5$ кэВ, $C_a = 0,7$, $m_{0a} = 58,2$ см²/г, $m_{0m} = 5 \div 25$ см²/г), относительные отклонения составили: $\Delta\eta = 28\%$ а $\Delta\eta_1$ (при использовании одного поглотителя для всего интервала проб) = 6%

Таким образом, можно утверждать, что при использовании различных изотопов при РРМ анализе сложных проб, с сильно меняющейся поглощательной способностью, способ спектральных отношений не может решить проблему матричного эффекта. Эту проблему успешно решает предлагаемый автором способ с вспомогательным поглотителем из анализируемого вещества, с точно рассчитанной величиной поверхностной плотности, при котором происходит максимальный учёт матричного эффекта.

Но здесь возникает другая проблема, связанная с реализацией исследуемого способа. Значения поверхностных плотностей поглотителей, рассчитанных по формуле (2.1.16) для середин интервалов изменения поглощательной способности анализируемых проб, в рассмотренных выше примерах (рис.2.12, 2.13) следующие:

Для определения W по $K\alpha$ - линии с изотопом $Co 57$, $d=1,2$ г/см².
Для тех же проб при определении W по $L\alpha$ - линии с изотопом $Cd 109$, $d=0,003$ г/см²;

При определении Mo по $K\alpha$ - линии с изотопом $Am 241$, $d=0,6$ г/см²;
При определении Co по $K\alpha$ - линии с изотопом $Pu 238$, $d=0,05$ г/см².

Если изготовить однородные поглотители с $d=1,2$ г/см² и $d=0,6$ г/см² обычным, механическим способом, не представляет никаких сложностей, то изготовление такого поглотителя с $d=0,05$ г/см² уже проблематично, а с $d=0,003$ г/см², практически невозможно, без привлечения специальных, физико-химических способов пробоподготовки (см. глава 3). Использование дополнительных приёмов пробоподготовки, делает применение рассматриваемого метода бессмысленным. И не только из-за существенного снижения экспрессности, но и в силу того, что полученные поглотители представляют собой образцы с тонкими излучающими слоями, и могут анализироваться обычным, (прямым) способом.

Из вышесказанного следует, что необходимо найти какие-то критерии, позволяющие до проведения измерений определять целесообразность применения того или иного источника первичного излучения. Ясно что этот критерий должен быть связан с величиной поверхностной плотности поглотителя d . Рассмотрим выражение (2.1.16)

$$d = \frac{J_1 J_2}{K_1 K_2} m_{0a} (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi) (E_0/E_i)^3 (1-1/S_{k,L})/\sin \varphi$$

где J_i определяется (2.1.8), а J_2 (2.1.9). Зафиксируем концентрацию определяемого элемента, а следовательно и концентрацию наполнителя, $C_a, C_m - \text{Const}$. Зафиксируем также массовый коэффициент наполнителя $m_{0m} - \text{Const}$, (неизменный химический состав наполнителя). Тогда из выражений следует, что $J_i \sim \frac{1}{m_{0a}}$, $J_2 \sim \frac{1}{m_{0a}}$, и следовательно $d \sim \frac{1}{m_{0a}} (E_0/E_i)^3 (1-1/S_{k,L})$, т.е. чем больше E_0 по отношению к E_i , чем меньше m_{0a} , тем больше d .

$$\text{Примем величину: } R_d = \frac{1}{m_{0a}} (E_0/E_i)^3 (1-1/S_{k,L}) \quad (2.1.17)$$

в качестве искомого критерия. Определим его для рассмотренных выше примеров.

Для W $K\alpha$ (Co 57, $E_0=122$ кэВ, $E_i=60$ кэВ, $m_{0a}=3$, $S_k=5,65$) $R_d \approx 2,3$ (г/см²).

Для W $L\alpha$ (Cd 109, $E_0=20,6$ кэВ, $E_i=8,4$ кэВ, $m_{0a}=66,5$, $S_L=1,15$) $R_d \approx 0,029$ (г/см²).

Для Mo $K\alpha$ (Am 241, $E_0=62$ кэВ, $E_i=17,5$ кэВ, $m_{0a}=4,3$, $S_k=7,5$) $R_d \approx 5$ (г/см²).

Для Co $K\alpha$ (Pu 238, $E_0=15,5$ кэВ, $E_i=7,5$ кэВ, $m_{0a}=58,2$, $S_k=8,5$) $R_d \approx 0,13$ (г/см²).

Из сравнения величин критериев с величинами поверхностной плотности, можно предположить, что выбранный критерий позволяет оценить порядок величины поверхностной плотности. Если выбрать нижней границей значения поверхностной плотности $d_{min} = 0,1$ г/см², то величина критерия не должна быть меньше единицы. ($R_d \geq 1$ г/см²).

По материалам раздела 2.1 главы 2 могут быть сделаны следующие обобщения:

1. Показана возможность устранения влияния матричного эффекта на результаты различных видов рентгенорадиометрического анализа, применением вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества с определенной поверхностной плотностью.

2. Найдены соотношения для бездисперсионных методов РРМ, устанавливающие связь между содержанием определяемого элемента в пробе и аналитическим сигналом, представляющим отношение интенсивности характеристического излучения определяемого элемента к суммарной интенсивности излучений из фотонов как характеристического, так и рассеянного излучений, проходящих через вспомогательный поглотитель.

3. Исследованы оптимальные условия анализа систем $m_{\text{оа}}/m_{\text{ом}} > 1$ и $m_{\text{оа}}/m_{\text{ом}} < 1$ и найдены критерии выбора оптимального энергетического интервала в спектре прошедшего через поглотитель излучения.

4. Получено аналитическое выражение зависимости величины поверхностной плотности вспомогательного поглотителя, от интенсивностей анализируемой линии и некогерентно рассеянного первичного излучения в прямом измерении, позволяющее рассчитывать оптимальную поверхностную плотность вспомогательного поглотителя, для конкретной пробы.

5. Найден критерий выбора изотопов, позволяющий до проведения измерений, определить изотоп с оптимальной для реализации предлагаемого способа, энергией первичного излучения.

На основе предложенного способа учета влияния химического состава вещества, разработаны конкретные методики и приборы для экспрессного анализа разнообразной технологической продукции, в частности - вольфрамовой и молибденовой продукции твёрдосплавного производства (глава 3).

2.2. Способ рентгеноспектрального анализа при помощи вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества

Наиболее простым и универсальным среди известных инструментальных способов учета матричного эффекта при РСА, является способ стандарта-фона, впервые предложенный Андерманом и Кемпом в 1958 году [116]. Преимущества метода заключаются как в упрощенной пробоподготовке, так как измерения проводятся в насыщенных слоях, так и в простоте аппаратной реализации.

Исследованию и использованию способа стандарта - фона посвящено множество работ [114-145], однако проблема учета матричного эффекта до сих пор решена не полностью [126]. Именно способ стандарта – фона послужил аналогом для исследуемого способа.

На первый взгляд, так как РСА также как и РРМ относится к РФА и основывается на тех же принципах, то все результаты исследований способа с вспомогательным поглотителем для РРМ, справедливы и для РСА. Но не такое существенное, казалось бы, различие в источниках первичного излучения, γ -излучение изотопов для РРМ и рентгеновское излучение рентгеновских трубок для РСА, приводит не только к различной аппаратной реализации способа, но и к различному теоретическому обоснованию.

2.2.1. Теоретические и экспериментальные основы способа

Интенсивность флуоресцентного излучения при возбуждении монохроматическим первичным пучком рентгеновского излучения в насыщенном образце задаётся как :

$$J_i = \kappa_i \frac{C_a}{\alpha_a C_a + \alpha_m C_m}, \quad (2.2.1)$$

где: κ_i - коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы; $\alpha_a = m_{ia}/\sin \psi + m_{oa}/\sin \varphi$, $\alpha_m = m_{im}/\sin \psi + m_{om}/\sin \varphi$;

m_{oa} и m_{ia} - массовые коэффициенты поглощения первичного и характеристического излучения в определяемом компоненте;

m_{om} и m_{im} - массовые коэффициенты поглощения первичного и характеристического излучения в наполнителе пробы;

φ и ψ - углы скольжения к поверхности пробы первичного и отбора характеристического излучений; C_a и C_m - содержание определяемого компонента и элементов наполнителя в пробе; $C_a + C_m = 1$.

Данное выражение идентично выражению (2.1.8), с учётом того, что переставлены между собой обозначения углов (согласно первоисточникам):

$$J_i = \kappa_i C_a / [(m_{oa}/\sin \varphi + m_{ia}/\sin \psi) C_a + (m_{om}/\sin \varphi + m_{im}/\sin \psi) C_m] \quad (2.2.2)$$

В реальности же, рентгеновское излучение является смешанным, т.е. представляет собой совокупность тормозного и характеристического излучений. Рассмотрим случай, когда спектр определяемого элемента в пробе сложного вещественного состава, возбуждается тормозным излучением. В этом случае полная интенсивность аналитической линии находится как [127]:

$$J_i = K \frac{C_a}{\lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{k\alpha}} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0) d\lambda}{a\lambda^3 + b}, \quad (2.2.3)$$

В выражении (2.2.3) : $K = \kappa_i C Z j c^2 \frac{0,016}{A_a} Z_a^{3,94} \lambda_i^2 \sin \varphi$,

$$a = C_a m_{ia} (S_k - 1) + m_i$$

$$b = \lambda_i^3 m_i \frac{\sin \varphi}{\sin \psi},$$

где: C – Const, Z – атомный номер элемента анода рентгеновской трубки;

j – плотность тока в трубке; A_a и Z_a атомный вес и атомный номер анализируемого элемента.

Если же возбуждение флуоресценции осуществляется смешанным излучением, что и происходит в большинстве случаев, то выражение для интенсивности флуоресценции будет ещё более сложным .

$$J_i = \kappa_i \alpha_a J_T C_a \left(\frac{J_{a1}}{J_T} \sum_{r=1}^k \frac{\lambda_r^4 (J_r / J_{a1})}{a \lambda_r^3 + b} + 2 \lambda_0 \int_{\lambda_0}^{\lambda_{k1}} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0) d\lambda}{a \lambda^3 + b} \right). \quad (2.2.4)$$

В способе стандарта-фона аналитическим параметром служит отношение интенсивности J_i спектральной линии определяемого элемента (2.2.2) и интенсивности J_p рассеянного пробой первичного излучения [116].

Причём, как правило, интенсивность рассеянного излучения измеряют рядом с аналитической линией с коротковолновой области.

Выражение для интенсивности рассеянного (некогерентно) от толстой пробы первичного излучения имеет вид аналогичный (2.1.9) и предполагает рассеяние монохроматического первичного излучения с энергией не намного выше энергии возбуждаемого характеристического излучения:

$$J_p = \kappa_p [(M_{0a} / \sin \varphi + M_{2a} / \sin \psi) C_a + (M_{0m} / \sin \varphi + M_{2m} / \sin \psi) C_m] \Delta \quad (2.2.5)$$

где: κ_p - коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы; M_{2a} и M_{2m} - массовые коэффициенты поглощения рассеянного излучения соответственно в определяемом элементе и наполнителе;

Выражение же (2.2.4) является сложной функцией многих параметров, т.е. в интенсивность характеристического излучения вносит вклад весь спектр первичного излучения.

Как видно из сравнения выражений (2.2.4) и (2.2.5), в теоретическом обосновании метода стандарта фона, наблюдается серьёзное противоречие!

Устранить его можно следующим образом. Первичное рентгеновское излучение, каким либо образом, должно быть преобразовано в монохроматическое, или близкое к таковому. И в качестве рассеянного, должно браться именно некогерентно рассеянное первичное излучение, которое связано с первичным следующим соотношением:

$$E_s = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_e c} (1 - \cos \theta)}, \quad (2.2.6)$$

где θ угол между направлениями падающего и рассеянного излучения.

Основной вклад в возбуждении флуоресцентного излучения вносит характеристическое излучение первичного спектра. Как правило, вклад тормозного излучения не превышает 5%. Интенсивность характеристического излучения в первичном спектре, превосходит интенсивность тормозного излучения той же длины волны, более чем на порядок. Поэтому целесообразно в качестве первичного излучения применять именно характеристическое излучение анода рентгеновской трубки.

Решение данной задачи заключается в выполнении следующих условий. Во первых, выбирается оптимальное напряжение на трубке, при котором происходит максимальное возбуждение K_{α} - серии вещества анода. Во вторых, K_{β} - линии и непрерывное тормозное излучение с длиной волны меньшей K_{α} - серии, ослабляются рентгеновскими фильтрами. Первое условие выполняется когда энергия тормозного излучения с длиной волны соответствующей максимуму интенсивности тормозного излучения, существенно больше энергии K_{α} - серии вещества анода. При этом интенсивность характеристической линии излучаемой трубкой определяется выражением:

$$J_{K\alpha} = Const j (U - U_{min})^2, \quad (2.2.7)$$

где: j – сила тока в трубке, U_{min} – напряжение коротковолновой границы тормозного спектра ($U_{min} = hc/e\lambda_{min}$), U – напряжение соответствующее максимуму излучения ($\lambda_{max} \approx 2\lambda_{min}$).

Для выполнения второго условия, подбираются фильтры из вещества, на один атомный номер меньше номера вещества анода. Характеристики наиболее распространённых анодов и оптимальные параметры приведены в табл. 2.4. На рис.2.16 а,б приведены рентгеновские спектры трубок с молибденовым и медным анодами, работающих под напряжением 35 кв.

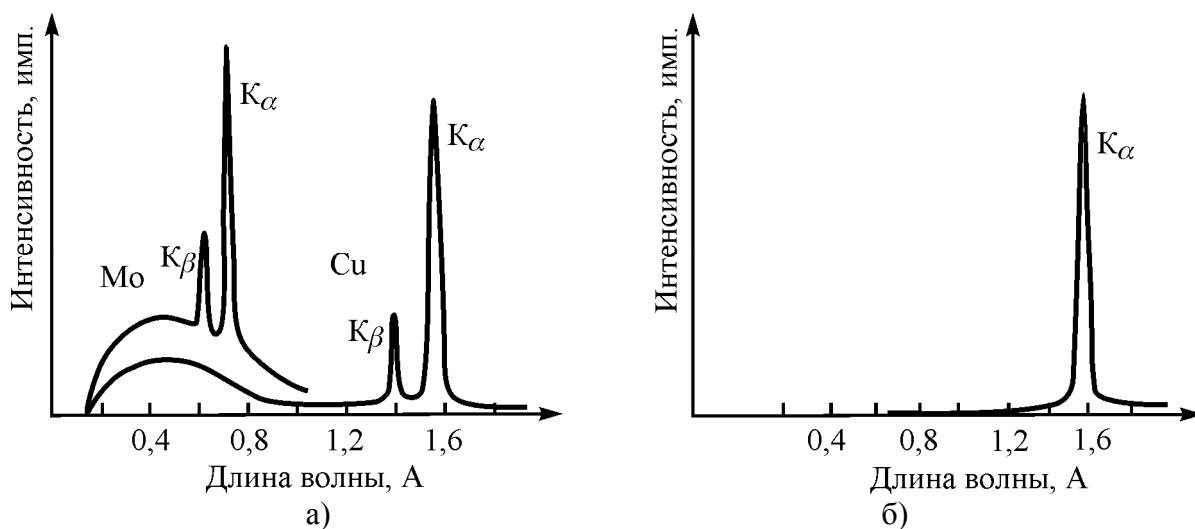


Рис. 2.16. Смешанные рентгеновские спектры трубок с молибденовым и медным анодами (а) и рентгеновский спектр трубки с медным анодом после пропускания через никелевый фильтр (б)

Характеристики некоторых рентгеновских трубок
и оптимальных параметров для РСА

Характеристика	Линия	Элемент вещества анода					
		Cr (24)	Fe (26)	Co (27)	Ni (28)	Cu (29)	Mo (42) (42)
Длина волны, А	α_1	2,2896	1,9360	1,7889	1,6578	1,5405	0,7093
	α_2	2,2935	1,9399	1,7928	1,6617	1,5443	0,7135
	$\bar{\alpha}$	2,2909	1,9373	1,7902	1,6591	1,5418	0,7107
	β_1	2,0848	1,7565	1,6207	1,5001	1,3921	0,6323
Относительная интенсивность	α_1	100	100	100	100	100	100
	α_2	50,6	49,1	53,2	47,6	46,0	50,6
	β_1	21,0	18,2	19,1	17,1	15,8	23,3
Напряжение возбуждения К-серии, кв	—	5,98	7,10	7,71	8,29	8,86	20,0
Оптимальное напряжение, кв	—	35	40	45	50	50	80
Элемент вещества фильтра	—	V (23)	Mn (25)	Fe (26)	Co (27)	Ni (28)	Zr (40)
Толщина фольги, мм	—	0,016	0,016	0,018	0,018	0,021	0,108
Оптимальная плотность порошкового фильтра г/см ²	—	0,009	0,012	0,014	0,015	0,019	0,069

Как видно из рисунка, данное напряжение оптимальней для медного анода, так как интенсивность непрерывного тормозного излучения в области $K\alpha$ линии Cu, находится на уровне фонового, и после пропускания излучения через Ni фильтр, практически остается монохроматическое излучение $K\alpha$ линии Cu.

Как показывает практика, при выполнении вышеуказанных условий, первичное рентгеновское излучение с достаточно хорошим приближением можно считать монохроматическим, а способ стандартафона - реализуемым.

И именно тогда, в способе стандарта-фона аналитическим параметром будет отношение интенсивности J_i спектральной линии определяемого элемента (2.2.2) и интенсивности J_p некогерентно рассеянного пробой первичного монохроматического излучения.

Выражение для аналитического параметра в способе стандарта-фона имеет вид:

$$\eta = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{[m_{0a}C_a(1/\sin\psi + 1/\sin\varphi) + m_{0m}C_m(1/\sin\psi + 1/\sin\varphi)]C_a}{m_{0a}C_a[(E_0/E_i)^3/S_k \sin\psi + 1/\sin\varphi] + m_{0m}C_m[(E_0/E_i)^3/\sin\psi + 1/\sin\varphi]} \quad (2.2.8)$$

где: E_i и E_0 - энергии характеристического и некогерентно рассеянного излучений.

Сущность способа учета матричного эффекта в предлагаемом варианте РСА аналогична варианту РРМ и состоит в следующем.

Также для компенсации неодинакового изменения J_i и J_p при изменении состава наполнителя пробы, в схему измерения способа стандарта - фона вводится вспомогательный поглотитель, приготовленный из анализируемого вещества с определенной поверхностной плотностью d , который устанавливают на пути рассеянного излучения между образцом и детектором при регистрации.

Аналитический сигнал представляет функцию вида $-J_i/J_p \exp(-d)$, т.е. при определенных условиях неодинаковые изменения J_i и J_p при вариациях m_{2m} компенсируется экспоненциальным членом этой функции.

Выражение для аналитического сигнала в способе РСА со вспомогательным поглотителем имеет вид:

$$\eta_1 = J_i/(J_p \exp[-(m_{2a}C_a + m_{2m}C_m)d]) \quad (2.2.9)$$

где величина поверхностной плотности поглотителя при которой происходит полный учёт матричного эффекта определяется аналогичным (2.1.16) выражением:

$$d = \frac{J_i J_p}{K_1 K_2} m_{0a}(1/\sin\varphi + 1/\sin\psi)(E_0/E_i)^3(1-1/S_{k,L})/\sin\psi \quad (2.2.10)$$

При проведении анализа по предлагаемому способу, используются два образца, изготовленных из одной и той же пробы. Схема измерения показана на рис. 2.17.

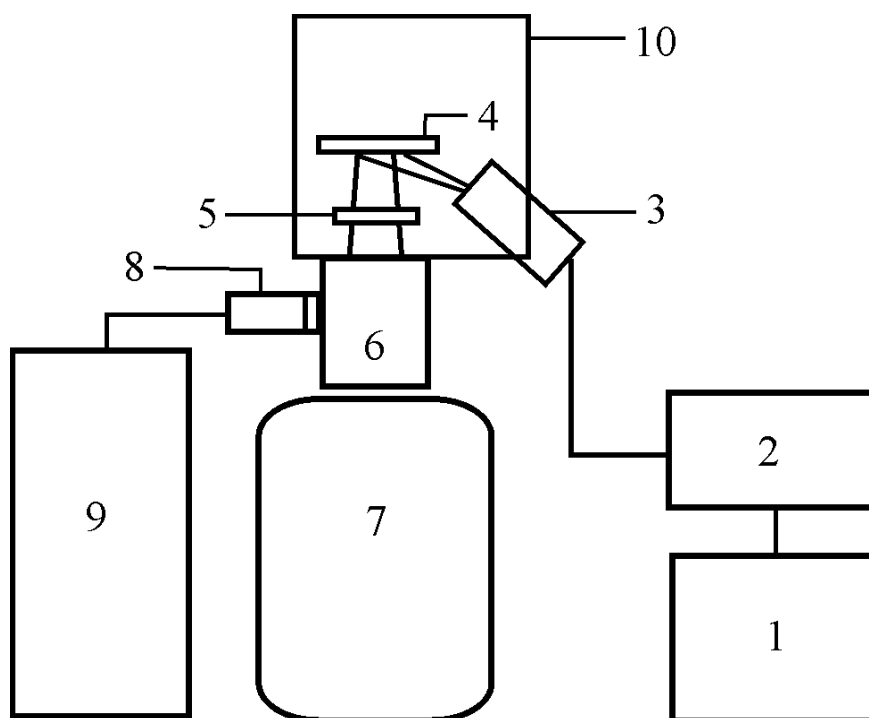


Рис. 2.17 Схема измерения с использованием дополнительного поглотителя:
 1 – стабилизатор напряжения и анодного тока; 2 – генераторное устройство;
 3 - рентгеновская трубка; 4 - образец; 5 - поглотитель из анализируемого вещества;
 6 - кремний-литиевый полупроводниковый детектор излучения; 7 – дьюар с жидким азотом; 8 – предусилитель; 9 – анализатор; 10 – защитный кожух

Первый образец (в дальнейшем - "образец") с толщиной, превышающей слой насыщения, служит для получения вторичного излучения пробы, состоящего из фотонов флуоресцентного излучения - J_1 и рассеянного первичного излучения - J_2 .

Второй образец (в дальнейшем - "поглотитель") с известной поверхностной плотностью устанавливают между образцом и детектором и измеряют интенсивность прошедшего излучения J_3 с помощью спектрометра, настроенного на определенный энергетический интервал - (в дальнейшем - "спектральная область").

Значение аналитического параметра находится из отношения зарегистрированных интенсивностей излучений - J_i/J_3 . По стандартным образцам строится градуировочный (аналитический) график $J_i/J_3 = f(C_a)$, по которому и определяют содержания элементов в пробах.

На рис. 2.18. показаны спектры излучений проб 1 и 3 возбужденные рентгеновским излучением трубки с Mo анодом, снятые с помощью энергодисперсионного анализатора на основе кремний-литиевого полупроводникового детектора, показывающие зависимость регистрируемой интенсивности W от поглотительной способности наполнителя.

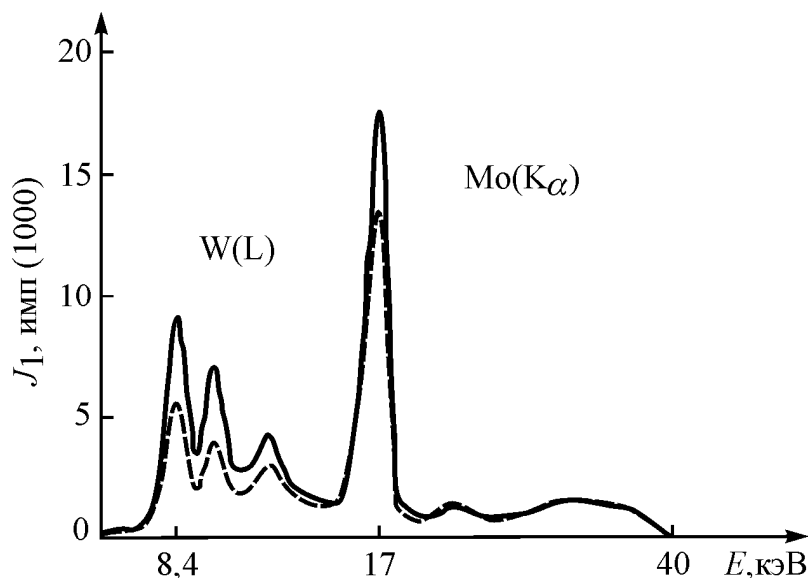


Рис. 2.18. Спектр излучения синтетических проб снятый на кремний-литиевом детекторе (рентгеновская трубка с Мо-анодом и Nb-фильтром).
 — — — — — проба № 1 серии 1; - - - - - проба № 3 серии 1

На рис.2.19 приведены расчетные зависимости, иллюстрирующие степень учета матричного эффекта предлагаемым способом (а) и способом стандарта - фона (б) для систем подобных W-концентратам.

Расчеты выполнены по формулам (2.2.8) и (2.2.9) для условий: $Z_a=74$, $Z_n=15-25$, $C_a=C_n=0,5$ (в отн. ед.), $\varphi=45^\circ$, $\psi=90^\circ$, $E_i=8,4$ кэВ ($W_L\alpha$) и $E_o=22,6$ кэВ ($Ag K\alpha$, рентгеновская трубка с Ag – анодом).

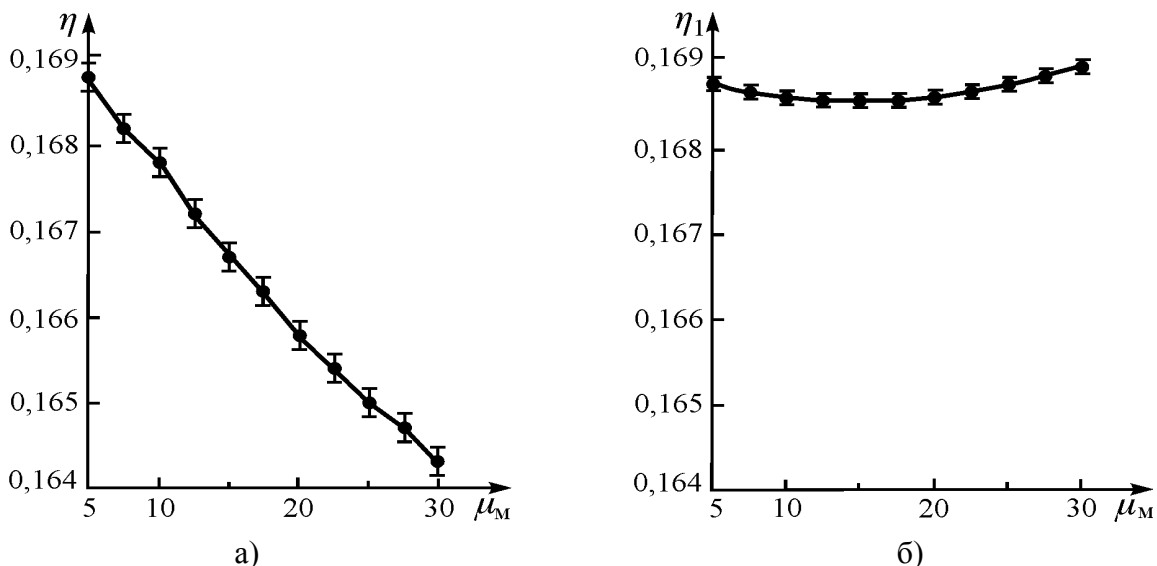


Рис. 2.19. Зависимость аналитических параметров η и η_1 от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы μ_m при определении W в W-концентратах и отходах, на рентгеновской трубке с Ag-анодом: способом стандарта-фона (а) и способом с вспомогательным поглотителем, (б). Параметр η_1 пронормирован относительно η

Относительные отклонения значений аналитического сигнала по способу стандарта - фона и по предлагаемому способу соответственно составляют

$\Delta\eta = 2,7\%$ и $\Delta\eta_1 = 0,24\%$, что подтверждает учёт матричного эффекта при рентгеноспектральном анализе с использованием вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества. Но при этом поверхностная плотность поглотителя очень мала, (для середины интервала проб по Z_H) $d = 0,003$ г/см². Т.е. для реализации предлагаемого способа в рассматриваемом случае, необходимо использовать специальные методы пробоподготовки (глава 3). Поэтому для определения вольфрама, предпочтительнее использовать трубку с другим анодом.

Для выбора оптимальных анодов для реализации предлагаемого способа при РСА, использовался критерий R_d , полученный в предыдущем разделе. Результаты расчётов для определения оптимальных условий реализации предлагаемого способа при РСА представлены ниже.

Критерий R_d тем больше, чем выше энергия E_0 первичного излучения, и следовательно чем больше Z вещества анода рентгеновской трубки. Так как в пробе обычно определяется сразу несколько элементов, а замена рентгеновской трубки в многоканальных спектрометрах довольно трудоёмкая и длительная операция, необходимо подобрать такой анод, на котором можно определять все или большую часть элементов. Если критерий будет допустимым для элемента пробы с самой высокой энергией характеристического излучения E_i , то он будет допустимым и для всех остальных элементов.

В выше рассмотренных пробах, таким элементом является Мо определяемый по $K\alpha$ линии, так как W в РСА определяется по L – линиям. Из отечественных трубок типа БХВ или БСВ, используемых в рентгеновских квантометрах, самым тяжёлым анодом на котором ещё возможно возбудить характеристическое излучение K – серии, является вольфрамовый анод. Напряжение возбуждения K – серии вольфрама $U \approx 70$ кв, предельное напряжения на отечественных генераторах $U_{пр} \approx 80$ кв, хотя оно и не является оптимальным, но вполне достаточно для возбуждения $K\alpha$ - линий W. Для подавления K β линий можно использовать Hf фильтр, для подавления L – линий, Ni фильтр. В этом случае $E_0 \approx 59$ кэВ, $E_i \approx 17,5$ кэВ и $R_d \approx 5$ г/см², что значительно больше 1, т.е. поверхностная плотность поглотителя составит $d \approx 0,5$ г/см² и его изготовление обычным способом не вызовет никаких затруднений. Соответственно предлагаемый способ при данных условиях, реализуем и для определения всех других элементов, за исключением по понятным причинам (наложение фонового излучения трубки на характеристическое) W.

На рис.2.20 приведены расчетные зависимости, иллюстрирующие степень учета матричного эффекта предлагаемым способом (а) и способом стандарта - фона (б) для систем подобных Мо - концентратам.

Расчеты выполнены по формулам (2.2.7) и (2.2.8) для условий: $Z_a=47$, $Z_n=15-25$, $C_a=0,3$ (в отн. ед.), $\varphi=45^\circ$, $\psi=90^\circ$, $E_i=17,5$ кэВ ($K\alpha$ Мо) и $E_o=59$ кэВ ($W K\alpha$, рентгеновская трубка с W – анодом).

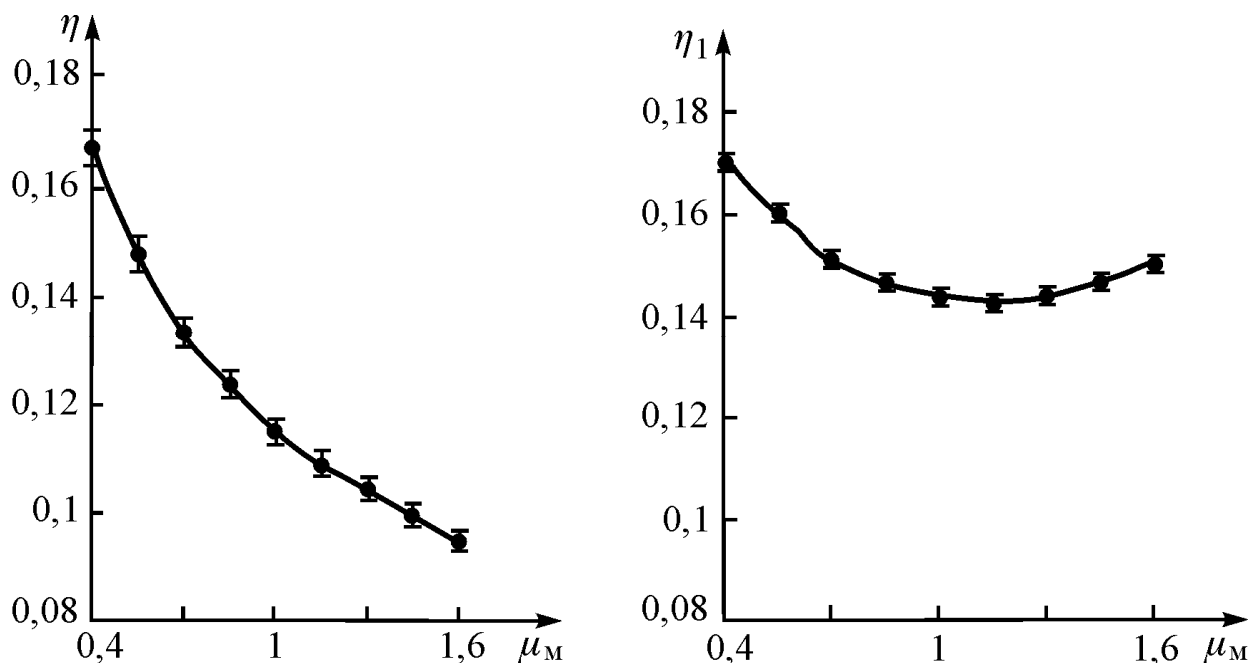


Рис. 2.20. Зависимость аналитических параметров η и η_1 от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы μ_1 при определении Мо в Мо-концентратах на рентгеновской трубке с W-анодом: способом стандарта-фона (а) и способом с вспомогательным поглотителем (б). Параметр η_1 пронормирован относительно η

Относительные отклонения значений аналитического сигнала по способу стандарта - фона и по предлагаемому способу соответственно составляют $\Delta\eta = 53,5 \%$ и $\Delta\eta_1 = 16 \%$, при этом использовался только один поглотитель для всех проб исследуемого интервала, (поверхностная плотность поглотителя для середины интервала проб по Z_n) $d = 0,5$ г/см².

Полученные результаты исследований РСА, подтвердили возможность учета матричного эффекта в широком диапазоне изменения состава наполнителя пробы применением вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества.

На основе предложенного способа учета влияния химического состава вещества, разработаны конкретные методики и приборы для экспрессного анализа разнообразной технологической продукции, в частности - вольфрамовой и молибденовой продукции твёрдосплавного производства.

По материалам раздела 2.2 могут быть сделаны следующие обобщения: 1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена, возможность устранения матричного эффекта при РСА, применением вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества с определенной поверхностной плотностью.

2. Найденны соотношения, устанавливающие связь между содержанием определяемого элемента в пробе и аналитическим сигналом, представляющим отношение интенсивности характеристического излучения определяемого элемента к интенсивности некогерентно рассеянного монохроматического излучения, проходящего через вспомогательный поглотитель известной поверхностной плотности.

3. Получено аналитическое выражение зависимости величины поверхностной плотности вспомогательного поглотителя, от интенсивностей анализируемой линии и некогерентно рассеянного первичного излучения в прямом измерении, позволяющее рассчитывать оптимальную поверхностную плотность вспомогательного поглотителя, для каждого конкретного случая.

4. Исследованы условия реализации предлагаемого метода при РСА, для систем $m_{0a}/m_{0m} > 1$ и $m_{0a}/m_{0m} < 1$ и найдены критерии выбора оптимальных условий.

2.3. Математическая модель способа с вспомогательным поглотителем при РФА

В предыдущих разделах главы 2, было получено аналитическое выражение (2.1.16, 2.2.10), позволяющее рассчитывать точное значение поверхностной плотности вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества, по зарегистрированным интенсивностям характеристического излучения определяемого элемента и некогерентно рассеянного первичного излучения в прямом измерении

$$d = \frac{J_i J_p}{K_1 K_2} m_{0a} (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi) (E_0/E_i)^3 (1-1/S_{k,L})/\sin \varphi. \quad (2.3.1)$$

Причём данное выражения справедливо как для РРМ так и для РСА. Оно позволяет рассчитывать поверхностные плотности поглотителей для проб с неизвестными C_a , C_n и m_{0m} . Но в некоторых случаях, необходимо рассчитать поверхностные плотности поглотителей с известными C_a , C_n и m_{0m} , например для стандартных образцов, по которым строится градуировочный график. Конечно, можно определить поверхностные плотности по прямым измерениям интенсивностей флуоресценции и рассеяния по (2.3.1). Но так как стандартных образцов может

быть немало, (в зависимости от величины интервала изменения поглотительной способности наполнителя в пробах), то и время, затрачиваемое на измерения увеличивается, что ведет к снижению экспрессности способа.

Используя (2.3.1) и выражения для интенсивностей J_i и J_s , можно получить выражение для поверхностной плотности как функции

$$d = f(C_a, C_m, \mu_{0a}, \mu_{0m}) = \frac{C_a \mu_{0a} \frac{1}{\sin \varphi} \left(\frac{E_0}{E_i} \right)^3 \left(1 - \frac{1}{S_K} \right)}{C_a^2 \mu_{0a}^2 \left(\frac{(E_0/E_i)^3}{S_K \sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right) + C_a C_m \mu_{0a} \mu_{0m} \left(\frac{(E_0/E_i)^3}{\sin \varphi} \left(1 + \frac{1}{S_K} \right) + \frac{2}{\sin \psi} \right) + C_m^2 \mu_{0m}^2 \left(\frac{(E_0/E_i)^3}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right)} \quad (2.3.2)$$

Данное выражение не только позволяет рассчитать поверхностную плотность для любого эталонного образца, но и построить математическую модель предлагаемого способа. Задавая нижнюю и верхнюю границы изменения массового коэффициента наполнителя ($\mu_{0m} = \sum_{j=1}^k C_j \mu_{0j}$; где k – число элементов в наполнителе пробы; C_j, μ_{0j} – доля содержания j -го элемента и массовый коэффициент j -го элемента наполнителя пробы соответственно), можно рассчитать и построить теоретическую зависимость аналитического параметра η_1 в пределах интервала изменения μ_{0m} для любой пробы с постоянным содержанием определяемого элемента. По теоретической зависимости можно определить отклонения аналитического параметра в заданном интервале и систематическую погрешность способа при использовании одного или нескольких поглотителей.

Исходя из заданной точности анализа, можно определить достаточное количество поглотителей в рассматриваемом интервале поглотительной способности наполнителя анализируемых проб.

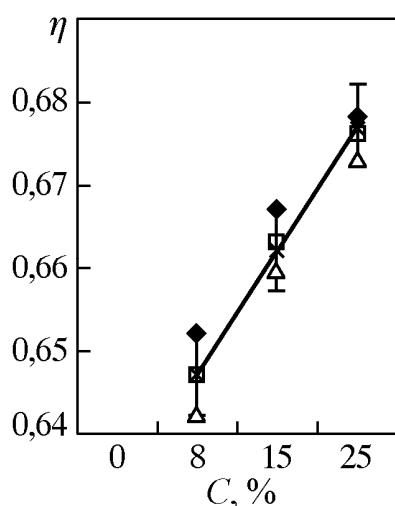
На основе выражений (2.2.1) и (2.2.2) автором была создана программа позволяющая практически мгновенно выполнять все рассмотренные выше задачи (приложение 2).

Рассмотрим в качестве примера работу программы по расчёту величин поверхностной плотности поглотителей и аналитических параметров для синтетических проб (эталонов) табл. 2.5.

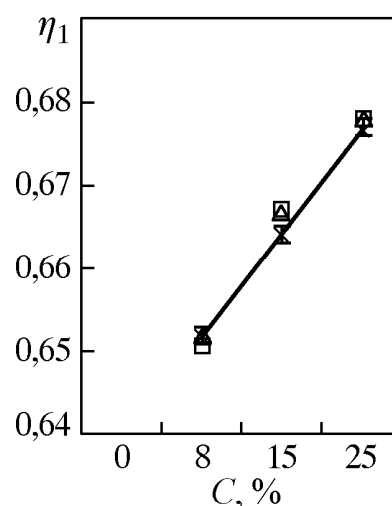
Результаты аппроксимации аналитических параметров линейной регрессией рис.2.21, дают значения стандартных ошибок (при $P = 0,95$): для способа стандарта фона $S_e = 1,75\%$; для предлагаемого способа $S_e \approx 1,01\%$.

Аналитические параметры синтетических проб,
рассчитанные для способа стандарта-фона и предлагаемого способа

Серия	Номер пробы	Содержание (%)			Z_H	$d, \text{г/см}^2$	η	η_1
		Определяем. элемент, W	Наполнитель					
			Mo	SiO ₂				
I	1	8	–	92,0	9,9	0,15	0,652	0,652
	2	8	7,50	84,5	12,1		0,647	0,651
	3	8	15,0	77,0	14,6		0,642	0,652
II	1	15	–	85,0	9,2	0,14	0,667	0,667
	2	15	7,50	77,5	11,5		0,663	0,667
	3	15	15,0	77,0	13,9		0,660	0,667
III	1	25	–	75,0	8,1	0,12	0,678	0,678
	2	25	7,50	67,5	10,4		0,676	0,678
	3	25	15,0	60,0	12,8		0,673	0,678



а)



б)

Рис. 2.21. Аппроксимация аналитических параметров линейной регрессией: а – способ стандарта-фона; б – способ с вспомогательным поглотителем. \blacklozenge – пробы № 1 трёх серий, \square – пробы № 2 трёх серий, \triangle – пробы № 3 трёх серий, \times – линия регрессии

Таким образом в рассматриваемом примере, для требуемой (в соответствии с ГОСТом) точности, достаточно использовать по одному поглотителю для каждой серии проб.

Рассмотрим теперь случай, когда величина отн. отклонения при использовании только одного поглотителя значительна.

Например, при определении Mo в Mo - концентратах на источнике Am - 241 ($E_i = 17,5$ кэВ, $E_0 = 62$ кэВ, $C_a = 0,3$, $m_{0a} = 4,3$ см²/г, $m_{0m} = 0,4 \div 1,6$ см²/г), относительные отклонения составили: $\Delta\eta = 44\%$ а $\Delta\eta_1 = 16\%$. Для

снижения $\Delta\eta_1$, необходимо разбить интервал изменения $m_{0M} = 0,4 \div 1,6 \text{ см}^2/\text{г}$ на части. Рассмотрим разбиение интервала на две части: I-я $0,4 \div 1,0$ и II-я $1,0 \div 1,6 \text{ см}^2/\text{г}$. Среднее значение m_{0M} для I-го интервала – $0,7 \text{ см}^2/\text{г}$, для II-го – $1,3 \text{ см}^2/\text{г}$. Оптимальное значение d для I-го интервала – $0,87 \text{ г}/\text{см}^2$, для II-го – $0,44 \text{ г}/\text{см}^2$. На рис.2.22 показаны зависимости аналитических параметров η и η_1 для рассматриваемого примера а) без разбиения интервала значений m_{0M} б,в) с разбиением интервала на две части.

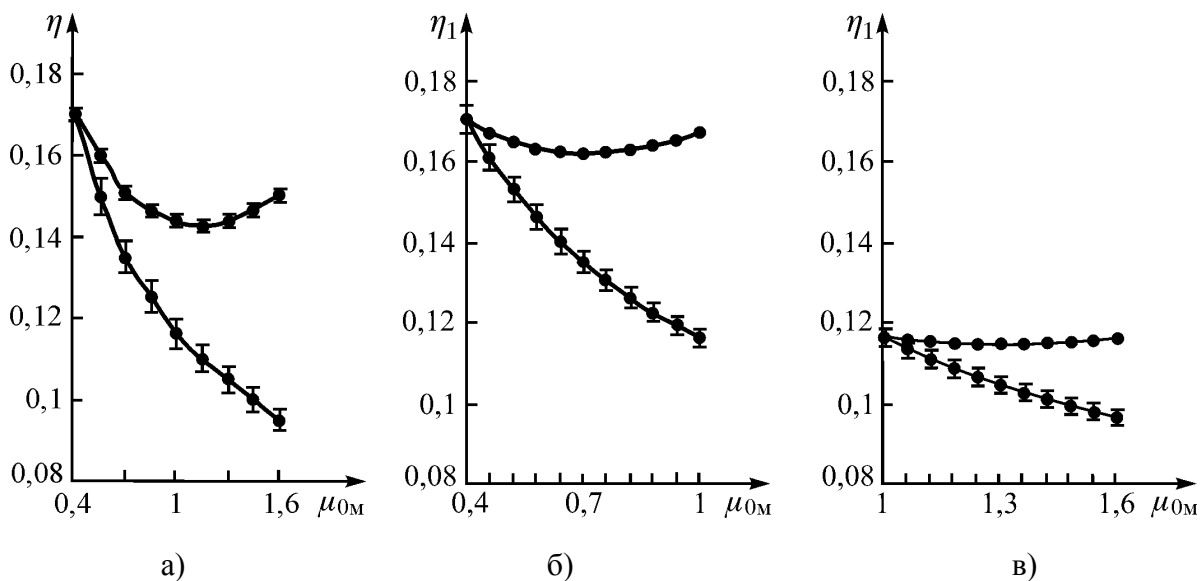


Рис. 2.22. Зависимость η и η_1 от μ_{0i} : а – для всего интервала с одним поглотителем ($d = 0,6 \text{ г}/\text{см}^2$); б – для первого подинтервала с одним поглотителем ($d = 0,87 \text{ г}/\text{см}^2$); в – для второго подинтервала с одним поглотителем ($d = 0,44 \text{ г}/\text{см}^2$)

При этом для I-го интервала отн. отклонение при методе спектральных отношений составит $\Delta\eta = 39,4\%$, при предлагаемом методе $\Delta\eta_1 = 5,1\%$. Для II-го интервала - $\Delta\eta = 20,9\%$, $\Delta\eta_1 = 1,7\%$. Таким образом разбиение на под интервалы позволяет значительно уменьшить систематическую погрешность именно для предлагаемого способа и достичь требуемой точности.

Приведённые выше исследования подтверждают справедливость выведенных автором формул (2.3.1) и (2.3.2) позволяющих находить оптимальную поверхностную плотность поглотителя для выбранного интервала изменения массового коэффициента поглощения проб. Но внутри выбранного интервала изменения m_{0M} величина аналитического параметра η_1 , пусть незначительно, но изменяется. Естественно возникает вопрос, а нельзя ли получить выражение, позволяющее определить такую величину

поверхностной плотности поглотителя для любой неизвестной пробы, которая даст постоянную величину аналитического параметра $\eta_1(M_{0M}) = \text{Const}$. Ясно, что в этом случае d будет переменной величиной внутри рассматриваемого интервала.

Представим аналитический параметр в виде:

$$\eta_1 = \eta \exp[(m_{2a}C_a + m_{2m}C_m)d] \quad (2.3.3)$$

Зафиксируем $\eta_1 = m\eta_0$, где m любое целое число, $\eta_0 = \eta(M_{0M \text{ min}})$. Тогда из (2.3.3) с учётом $m_{2a} \approx M_{0a}$ и $m_{2m} \approx M_{0m}$ можно выразить d следующим образом:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{m\eta_0}{\eta}\right)}{M_{0a}C_a + M_{0m}C_m} \quad (2.3.4)$$

Полученное выражение позволяет вывести формулы для расчёта значений поверхностной плотности поглотителя и для эталонов, без выполнения измерений, и для неизвестных проб по прямым измерениям без поглотителя. В первом случае в (2.3.4) необходимо подставить выражение (2.2.8) для аналитического параметра в способе стандарта-фона η . Во втором случае, используя выражение (2.2.5) с учётом $m_{2a} \approx M_{0a}$ и $m_{2m} \approx M_{0m}$ получим:

$$J_p = \frac{K_p}{\left(\frac{1}{\sin\varphi} + \frac{1}{\sin\psi}\right)} \frac{1}{(C_a M_{0a} + C_m M_{0m})} \quad (2.3.5)$$

Из (2.3.4) и (2.3.5) окончательно для d получаем:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{m\eta_0}{\eta}\right)}{K_p} J_p \left(\frac{1}{\sin\varphi} + \frac{1}{\sin\psi}\right) \quad (2.3.6)$$

Полученное выражение позволяет для любой пробы, по измеренным интенсивностям характеристического J_i и некогерентно рассеянного J_p излучений, рассчитать точное значение поверхностной плотности поглотителя, при использовании которого происходит полный учёт матричного эффекта. Аналитический параметр для различных проб с постоянным содержанием определяемого элемента, но изменяющейся поглощательной способностью, в этом случае является постоянной величиной.

На рис. 2.23 показаны зависимости аналитических параметров для различных способов, от поглощательной способности наполнителя проб, на примере определения M_0 в M_0 - концентратах на источнике $\text{Am} - 241$ ($E_i = 17,5$ кэВ, $E_0 = 62$ кэВ, $C_a = 0,3$, $M_{0a} = 4,3$ см²/г, $M_{0m} = 0,4 \div 1,6$ см²/г).

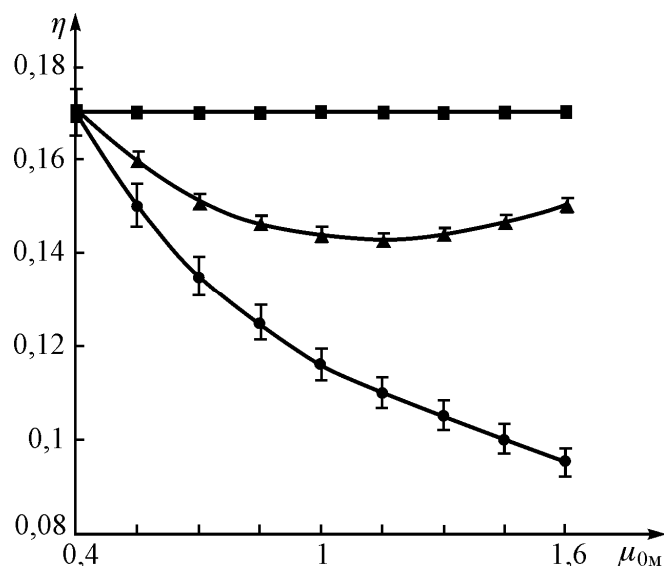


Рис. 2.23. Зависимости аналитических параметров η от μ_{0m} :

1 – для способа стандарта-фона; 2 – для способа с одним поглотителем для всех проб, всего интервала изменения μ_{0m} ; 3 – для способа с индивидуальным поглотителем для каждой пробы при $m=1$

Как видно из формул и рисунка, систематическая погрешность при использовании поглотителей для проб, со значениями поверхностной плотности, рассчитанными по выражению (2.3.6), равна нулю. Зависимость $\eta_1(\mu_{0m}) = m\eta_0$ является прямой. Число m , по сути, является коэффициентом чувствительности анализа данным способом. То есть задавая его, можно задавать и чувствительность способа.

На практике выполнение измерений по определению содержания какого либо элемента осуществляется следующим образом. Измеряемая проба с толщиной, превышающей слой насыщения, вводится в зону облучения первичного излучения, снимается спектр, спектрометрическим устройством выделяются пики аналитической линии определяемого элемента и некогерентно рассеянного первичного излучения, определяются площади пиков, и на ЭВМ, по специально созданной программе (приложение 2), для данной пробы рассчитывается оптимальная поверхностная плотность поглотителя. На аналитических весах берется соответствующая навеска для изготовления поглотителя [173,181].

Параллельно, или последовательно, измеряется интенсивность некогерентно рассеянного излучения, прошедшего через данный поглотитель от той же пробы. В качестве аналитического параметра берется отношение J_1/J_3 , по которому на ЭВМ (по программе рассчитывающей регрессию методом наименьших квадратов по ранее измеренным тем же способом эталонам с гарантированным содержанием определяемого элемента, приложение 2), рассчитывается концентрация определяемого элемента в измеряемой пробе и величина погрешности измерения.

Таким образом, полученные результаты исследований позволяют утверждать, теоретически обоснован и экспериментально подтвержден способ, позволяющий полностью устранить матричный эффект при анализе проб сложного химического состава, для различных видов РФА.

2.4. Количественный рентгенофазовый анализ

При исследовании минерального сырья, горных пород и почв возникает потребность в оценке концентраций минералов, составляющих анализируемое вещество. Решение этой проблемы достигается различными методами, среди которых наибольшее развитие получили рентгенографические благодаря относительной простоте, высокой точности и объективности анализа.

Данные количественного фазового анализа тонкодисперсных образцов используются для детального расчленения геологических разрезов, позволяют судить об изменении условий осадконакопления, помогают оценивать перспективность отложений для накопления и сохранения нефти и газа.

Особенно интересен данный метод в связи с широко развернувшимися экспериментальными исследованиями по моделированию процессов минералообразования, где возможность количественной оценки продуктов гидротермального синтеза приобретает особую ценность, позволяя проследить динамику фазовых превращений, повышая точность определения границ фазового преобразования, фиксируя начало изменения концентрации той или иной кристаллической фазы (минерала). В совокупности с химическим анализом количественный фазовый анализ повышает достоверность кристаллохимических формул минералов при невозможности их выделения из состава породы.

Определение количественного содержания кристаллических фаз (минералов), входящих в состав исследуемого образца породы, может быть проведено путем сравнительной оценки интенсивностей дифракционных максимумов, на порошковой рентгенограмме (дебаеграмме, дифрактограмме). Возможность решения такой задачи основывается на существовании зависимости интенсивности дифракционного максимума от концентрации каждой кристаллической фазы, входящей в состав пробы. В общем случае эта зависимость не является линейной, так как помимо концентрации данной фазы на интенсивность дифракционного максимума влияет коэффициент поглощения образца, зависящий от концентрации всех фаз. Учёт влияния минералогического состава пробы на результаты анализа, в дальнейшем матричного эффекта, является важнейшей задачей РФА, и данная работа посвящена поиску путей решения этой задачи.

2.4.1. Теоретические основы метода

Убыль энергии первичного пучка из-за поглощения в пробе дается выражением

$$J = J_0 e^{-\mu d} \quad (2.4.1)$$

где J_0 — интенсивность первичного пучка; J — интенсивность первичного пучка после прохождения слоя вещества толщиной d ; μ — линейный коэффициент поглощения, см^{-1} .

Выражение (2.4.1) справедливо для строго монохроматического излучения [так как $\mu = f(\lambda)$, где λ — длина волны излучения] и однородного вещества пробы.

В основе всех методов количественного фазового анализа лежит следующее фундаментальное уравнение [154]:

$$J_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^*} \quad (2.4.2)$$

где J_i — интенсивность некоторого выбранного рефлекса фазы i ;

K_i — экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, от структуры анализируемой фазы, индексов (hkl) и условий съемки; μ_i^* — массовый коэффициент поглощения фазы i ;

x_i — содержание фазы i в пробе, %; ρ_i — плотность фазы i .

Массовый коэффициент поглощения не зависит от агрегатного состояния вещества.

При выводе формулы (2.4.2) предполагалось, что дифракция происходит от поверхности плоского образца (съемка на отражение), составленного однородной смесью n компонентов, причем толщина образца бесконечна.

Ниже приведены различные методы количественного фазового анализа, основанные на аналитических зависимостях, полученных при преобразовании формулы (2.4.2); конкретные приемы этих преобразований и их результаты рассматриваются для каждого метода.

2.4.2. Известные методы количественного рентгенофазового анализа

В зависимости от конкретной задачи, сложности пробы и резерва времени для получения результатов различными авторами были предложены различные методы количественного фазового анализа.

Метод внутреннего стандарта [155]. Рассмотрим многофазную систему (пробу), в составе которой n кристаллических составляющих (мине-

ралов) с массовыми коэффициентами поглощения μ_i^* ($i=1, 2, \dots, n$). Прямой анализ поликомпонентной системы с различными μ_i^* выполняется методом внутреннего эталона. Сущность метода состоит в определении концентрации искомой фазы x_i по отношению интенсивностей аналитических линий этой фазы и добавляемой в анализируемую пробу в постоянной концентрации фазы внутреннего эталона ($x_s = \text{const}$).

Интенсивность отражения фазы x_i в смеси с внутренним эталоном согласно уравнению (2.4.2)

$$J_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \mu_i^*} \quad (2.4.3)$$

Для внутреннего эталона

$$J_s = K_s \frac{x_s}{\rho_s \mu_s^*} \quad (2.4.4)$$

Для отношения интенсивностей получим

$$\frac{J_i}{J_s} = \frac{K_i}{K_s} \frac{\rho_s}{\rho_i} \frac{x_i}{x_s} = \text{const} \cdot x_i \quad (2.4.5)$$

Уравнение (2.4.5) означает, что при добавлении в пробу внутреннего эталона в постоянной концентрации содержание искомой фазы x_i пропорционально отношению интенсивностей J_i / J_s . Выявленная здесь прямолинейная зависимость устанавливается по трем искусственным смесям различной концентрации [154].

Метод внешнего эталона [160]. Попытки избежать необходимости добавления в каждую пробу определенного количества внутреннего эталона и исключение процесса взвешивания и перемешивания пробы и эталона привели к разработке методов, частично или полностью исключаящих эту процедуру. В методе используется специальный держатель образца, представляющий собой круглое углубление в плексиглазе, заполняемое порошком пробы, в центре которого запрессован металлический стержень. Его торцевая поверхность совпадает с плоскостью образца. При облучении пробы рентгеновским пучком этот стержень дает несколько интенсивных линий и таким образом является эталоном, внешним по отношению к пробе. Предварительная калибровка и получение графических зависимостей проводятся так же, как в методе внутреннего эталона. За счет исключения процедуры взвешивания и перемешивания веществ пробы и эталона сокращается время на анализ каждого образца.

К недостаткам метода относятся ограниченный выбор веществ-эталонов, необходимость переделки стандартного держателя образца, возможность изменения отражающей способности торцевой части эталона при окислении, децентровке или механических повреждениях. Примерное

отношение облучаемых поверхностей эталона и анализируемой пробы равно 1 : 10 [154]. Абсолютная погрешность определения концентраций отдельных фаз рассматриваемым методом 2—3%.

Метод добавления определяемой фазы [156]. При анализе проб с малым содержанием определяемых фаз добавочное разбавление их концентрации нежелательно. Увеличение концентрации может быть достигнуто путем их добавки в пробу. Л. Коуплэндом и Р. Брэггом была проведена аналитическая обработка основного уравнения (2.4.2) для случая, когда добавкой в систему служит одна из фаз, входящих в ее состав. В исходной пробе отношение интенсивностей аналитических линий искомой фазы i к фазе l

$$\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_0 = \frac{K_i \rho_l x_i}{K_l \rho_i x_l} \quad (2.4.6)$$

После добавления в пробу фазы i в количестве ε ; величина отношения тех же рефлексов станет

$$\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_1 = \frac{K_i \rho_l x_i + \varepsilon}{K_l \rho_i x_l} \quad (2.4.7)$$

После деления уравнения (2.4.7) на (2.4.6) получим

$$x_i = \varepsilon \left(\frac{J_i}{J_l}\right)_0 / \left[\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_1 - \left(\frac{J_i}{J_l}\right)_0\right] \quad (2.4.8)$$

где ε — величина добавки в граммах на 1 г пробы.

Для вычисления концентрации фазы i по уравнению (2.4.8) необходимо измерить отношение интенсивностей аналитических линий фаз i и l до и после добавки определяемой фазы. Величину добавки находят путем взвешивания.

Недостаток метода: необходимость добавления фазы и связанная с этим процедура пробоподготовки и два дополнительных измерения отношений интенсивностей до и после нее значительно увеличивают продолжительность определения концентрации фазы.

Эта методика может быть использована при выборочном анализе отдельных фаз, содержание которых мало.

Прямые методы. Предложены также методы, не требующие введения эталонов в анализируемые пробы [154]. Формула (2.4.2) для 100%-ного содержания фазы ($x_i = 1$) имеет вид

$$(J_i)_0 = K_i \frac{1}{\rho_i \mu_i^*} \quad (2.4.9)$$

Из отношения формул (2.3.2) к (2.3.9) получим

$$x_i = \frac{J_i}{(J_i)_0} \frac{\mu^*}{\mu_i^*} \quad (2.4.10)$$

Определив отношение массовых коэффициентов поглощения анализируемой пробы и искомой фазы в смеси и в чистом виде, по формуле (2.3.10) получим значение концентрации фазы. Однако при практическом использовании формулы (2.4.10) наблюдалось несовпадение вычисленных и полученных экспериментально результатов. Например, при определении содержания кварца в различных смесях формула (2.3.10) преобразуется к виду

$$x_i = \frac{J_i}{(J_i)_0} \left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*}\right)^{-c} \quad (2.4.11)$$

где $C = -0,78$.

Конкретный тип зависимости может быть найден с помощью искусственных смесей, для которых известны x_i , μ_i , μ^* ; значения же J_i , $(J_i)_0$ определяются экспериментально.

Методы постоянных коэффициентов [157]. Формула (2.4.2) не дает возможности прямого определения концентраций всех фаз непосредственно по набору экспериментальных интенсивностей. Практически более важными явились бы формулы, дающие зависимость типа

$$X_i = f_i (J_1, J_2, J_3, \dots, J_n) \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (2.3.12)$$

Предложены различные приемы получения такой зависимости суть которых сводится к определению на искусственных бинарных смесях значений коэффициентов K_i , K_{i+1} , и с учётом условия нормировки $\sum_{i=1}^n x_i = 1,00$ получению полной системы n уравнений с n неизвестными.

Недостаток предложенного способа состоит в том, что при наличии в образце аморфной составляющей или фаз, не выявляющихся на рентгенограмме из-за малого содержания, можно определить лишь отношение концентраций.

2.4.3. Предлагаемые способы

Приведенный выше обзор методов количественного рентгенофазового анализа показывает, что все они являются недостаточно эффективными, либо из-за сложностей реализации, либо в силу определённой селективности. В данной работе автором показана возможность применения нового, на первый взгляд несколько неожиданного для количественного рентгено-

фазового анализа способа, сходного со способом стандарта – фона, широко применяемого в рентгенофлуоресцентном анализе.

Дифрактограмма представляет собой пики дифракционных максимумов когерентно рассеянного первичного излучения различными фазами вещества анализируемой пробы, наложенные на сплошную линию фона, представляющего в том числе некогерентно рассеянное веществом анализируемой пробы первичное излучение.

Суть данного способа заключается в том, что аналитическим параметром служит отношение J_i — интенсивности измеряемого рефлекса фазы i к интенсивности J_p некогерентно рассеянного анализируемым веществом пробы первичного рентгеновского излучения.

Легко увидеть аналогичность выражений (2.4.2) для определения J_i интенсивности измеряемого рефлекса фазы i и выражения для определения интенсивности i линии спектра флуоресценции анализируемого элемента, для монохроматического первичного излучения и бесконечно толстой пробы

$$J_i = k_i C_a / [(M_{oa} / \sin \varphi + M_{ia} / \sin \psi) C_a + (M_{om} / \sin \varphi + M_{im} / \sin \psi) C_m] \quad (2.4.13)$$

где: k_i - коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы;

C_a и C_m - содержание определяемого компонента и элементов наполнителя в пробе ($C_a + C_m = 1$);

M_{oa} и M_{ia} - массовые коэффициенты поглощения первичного и характеристического излучения в определяемом компоненте;

M_{om} и M_{im} - массовые коэффициенты поглощения первичного и характеристического излучения в наполнителе пробы;

φ и ψ - углы падения к поверхности пробы первичного и отбора характеристического излучений. Так как при снятии дифрактограммы углы падения и отбора равны, а в роли характеристического излучения выступает когерентно рассеянное первичное монохроматическое излучение, то есть $M_{oa} = M_{ia}$ и $M_{om} = M_{im}$, то (2.4.13) можно представить как

$$J_i = K_i C_a / [M_{oa} C_a + M_{om} C_m] = K_i \frac{C_a}{\sum_{i=1}^n M_{0i} C_i} \quad (2.4.14)$$

где: $K_i = k_i / \sin \varphi$ - коэффициент пропорциональности зависящий от геометрии съёмки, но не зависящий от химического состава пробы;

Полученное выражение полностью коррелирует с выражением (2.4.2).

Интенсивность некогерентно рассеянного излучения описывается следующим выражением

$$J_p = K_p / [(M_{oa} / \sin \varphi + M_{2a} / \sin \psi) C_a + (M_{om} / \sin \varphi + M_{2m} / \sin \psi) C_m] \quad (2.4.15)$$

где: K_p - коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы;

μ_{2a} и μ_{2m} - массовые коэффициенты поглощения рассеянного излучения соответственно в определяемой фазе и наполнителе пробы;

В рассматриваемом случае (2.4.15) можно представить как:

$$J_p = K_p / [(\mu_{0a} + \mu_{2a})C_a + (\mu_{0m} + \mu_{2m})C_m] . \quad (2.4.16)$$

С учётом $\mu_{0a} \approx \mu_{2a}$ и $\mu_{0m} \approx \mu_{2m}$:

$$J_p = \frac{K_p}{\mu_{0a}C_a + \mu_{0m}C_m} = K_p \frac{1}{\sum_{i=1}^k M_{0i}C_i} . \quad (2.4.17)$$

Как видно, полученное выражение полностью коррелирует с выражением (2.4.2). Если в качестве аналитического параметра η взять отношение J_i/J_p , то с учётом того что массовый коэффициент поглощения не зависит от агрегатного состояния вещества, получим линейную зависимость аналитического параметра от содержания фазы i в пробе:

$$\eta = K_i x_i / K_p . \quad (2.4.18)$$

Таким образом, предположение о том, что отношение J_i/J_p незначительно зависит от матрицы пробы и может использоваться как аналитический параметр, теоретически обоснованно.

Как следует из выражений (2.3.13), (2.3.14) и (2.3.2), интенсивность определяемой фазы, также как и интенсивность флуоресценции убывают с ростом поглощающей способности анализируемой пробы. Причём при значительном росте массового коэффициента наполнителя пробы, интенсивность может уменьшаться в несколько раз, что может привести к относительной ошибке определения содержания того или иного компонента в несколько сот процентов!

Аналогичным образом ведёт себя зависимость интенсивности рассеянного излучения от поглощающей способности пробы, что следует из выражений (2.4.15) и (2.4.16).

На рис. 2.24 приведены результаты измерения проб с одинаковым содержанием ZrO_2 (1%) но различными наполнителями, массовый коэффициент поглощения которых для различных проб изменялся в интервале от 0,5 до 60 $см^2/г$.

Как видно из рисунка, интенсивности рефлекса анализируемой фазы и рассеянного излучения незначительно отличаются на всём рассматриваемом интервале изменения поглощающей способности наполнителя, это подтверждает, что аналитический параметр $\eta = J_i/J_p$ незначительно зависит от матрицы пробы.

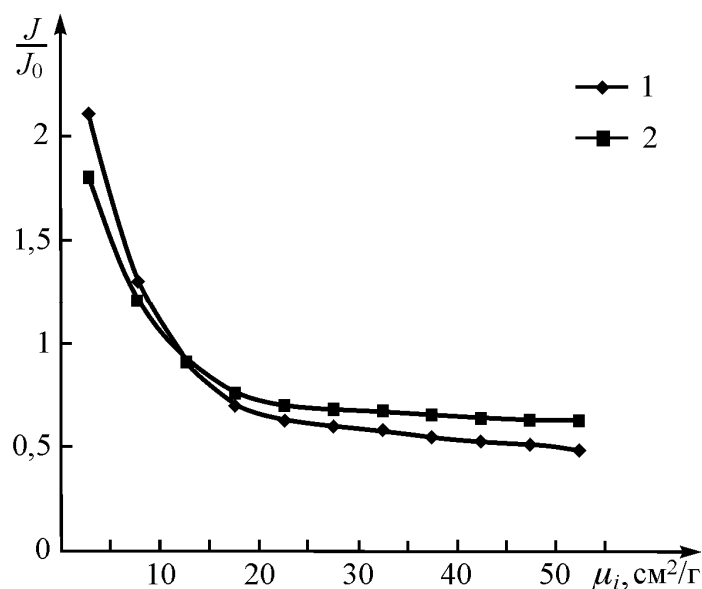


Рис. 2.24. Зависимость интенсивности измеряемой фазы (1) и рассеянного излучения (2) от поглощательной способности наполнителя

Во избежание недоразумения, необходимо пояснить, что известен способ, в котором первоначально снимают дифрактограмму – «От образца, анализируемого материала, запрессованного в кварцевую кювету, записывают дифрактограмму в широком интервале углов на рентгеновском дифрактометре. В качестве аналитического выбирают узкий интенсивный пик, не перекрывающийся с другими дифракционными максимумами. Затем измеряют интенсивность фона $N_{\text{ф}}$ в нескольких участках, свободных от дифракционных пиков». Т.е. авторы данного способа используют одну и ту же дифрактограмму, и для нахождения интенсивности фазы и интенсивности фона. Но дифрактограмма снимается, в соответствии с формулой Брэггов-Вульфа, при равенстве углов скольжения падающего на поверхность пробы первичного, и отражённого луча. То есть отражённое излучение является когерентным (с неизменной длиной волны)! В результате дифракции когерентного излучения отраженного от множества параллельных плоских сеток (кристалликов) образца, и возникает дифракционная картина записанная на дифрактограмму. Поэтому и фон дифрактограммы есть не что иное, как множество дифракционных пиков высоких порядков (и следовательно малой интенсивности) различных (сопутствующих) фаз. В сложных многокомпонентных системах, концентрация мешающих фаз, а следовательно и интенсивность фона, может меняться неопределённым образом, и следовательно использовать фон дифрактограммы в качестве составляющей аналитического параметра совершенно невозможно! Невозможно и вывести выражение, определяющее интенсивность фона дифрактограммы.

Таким образом, приведённый выше известный способ, не может быть обоснован ни теоретически, ни экспериментально! Для устранения как этих, так и других проблем, в предложенном автором способе, в качестве фонового излучения используется некогерентно рассеянное пробой первичное излучение!

Проще всего предлагаемый способ, реализуем на современных дифрактометрах с энергодисперсионными детекторами.

Детектор устанавливается на угол измеряемой фазы, одновременно регистрируются интенсивность измеряемой фазы, определяемого элемента и интенсивность некогерентно рассеянного излучения, после чего концентрация определяемой фазы или элемента находится по отношению интенсивностей J_i/J_p . В данном методе, наряду с повышением экспрессивности, повышается точность определения, как за счёт устранения матричного эффекта, так и за счёт устранения динамических погрешностей.

Техническая реализация способа осуществима и на обычных отечественных дифрактометрах типа ДРОН. При параллельном измерении, одновременно регистрируются интенсивности измеряемой фазы и с помощью дополнительного детектора, рассеянного излучения. При последовательном измерении, регистрируется интенсивность измеряемой фазы, затем детектор перемещается на малый угол (рядом с измеряемой фазой), причём угловое положение пробы остаётся неизменным, и регистрируется интенсивность некогерентно рассеянного излучения.

Суть регистрации некогерентно рассеянного излучения в этом случае заключается в следующем. Угол скольжения (отражения) рассеянного излучения изменяется и не равен углу скольжения (падения) падающего первичного излучения. Это исключает попадание в детектор регистрирующий фоновое излучение, когерентно рассеянного излучения определяемой фазы. Некогерентно же рассеянное излучение хорошо изучено и описано выше.

Таким образом, автор впервые в мире, предлагает по сути новое направление в рентгеновском анализе, сочетающее рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный виды анализа. Отношение используемое в качестве аналитического параметра есть отношение параметров: рентгенофазового анализа – интенсивность анализируемой фазы и рентгенофлуоресцентного – интенсивность некогерентно рассеянного первичного излучения [169].

Но тем не менее, опытные данные показывают, что при значительном изменении поглощательной способности наполнителя интенсивность рассеянного излучения убывает медленнее интенсивности рефлекса анализируемой фазы. То есть, аналитический параметр также уменьшается с ростом поглощательной способности пробы рис. 2.25а, что приводит к появлению систематической ошибки определения.

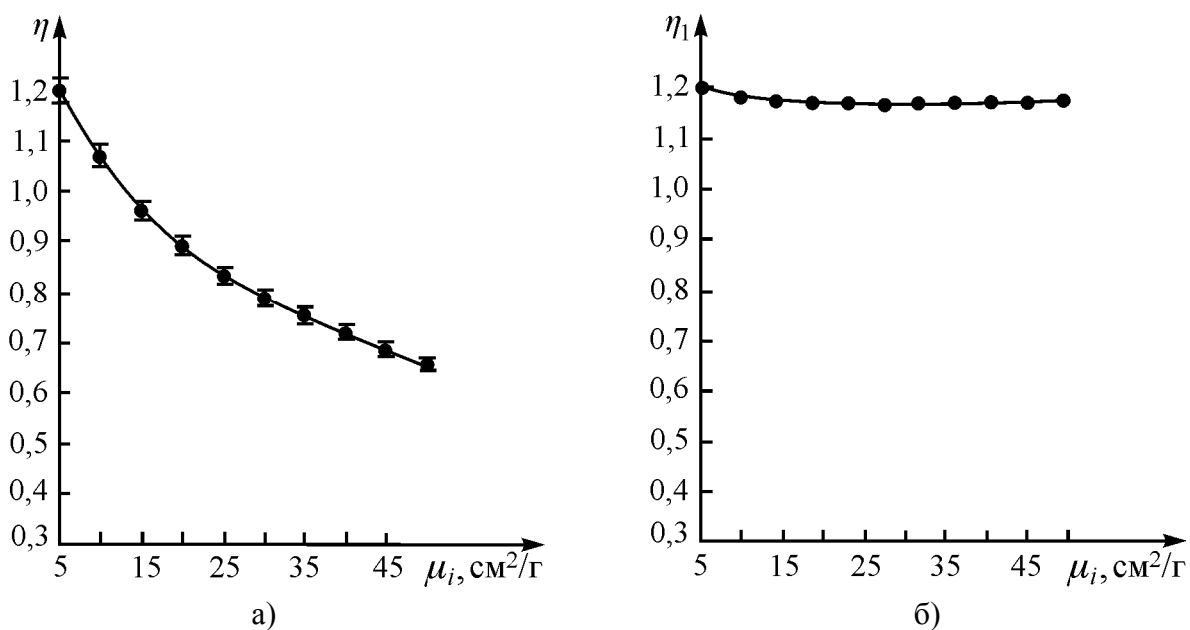


Рис. 2.25. Зависимость аналитического параметра η (а) и η_1 (б) от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы. Значения параметра η_1 нормированы относительно значений параметра η

Для устранения этого недостатка, автором данной работы рассмотрена возможность применения для количественного фазового анализа, способа дополнительного поглотителя, разработанного им для различных методов рентгенофлуоресцентного анализа.

Суть способа заключается в использовании дополнительного поглотителя из анализируемого вещества, помещаемого между пробой и детектором, при измерении интенсивности некогерентно рассеянного пробой первичного излучения (рис.2.26). Техническая реализация способа с использованием дополнительного поглотителя в силу своей простоты легко осуществима на серийных отечественных дифрактометрах типа ДРОН [169].

Для проб с незначительно меняющейся матрицей регистрируется интенсивность измеряемой фазы, затем детектор перемещается на малый угол (рядом с измеряемой фазой) и регистрируется интенсивность только некогерентно рассеянного излучения, после чего концентрация измеряемой фазы определяется по отношению вышеуказанных интенсивностей. Для проб с сильно меняющимся вещественным составом, после регистрации измеряемой фазы, перед детектором излучения устанавливается дополнительный поглотитель из анализируемого вещества оптимальной поверхностной плотности, и регистрируется интенсивность некогерентно рассеянного излучения прошедшего через дополнительный поглотитель. А концентрация измеряемой фазы определяется по отношению вышеуказанных интенсивностей.

Аналитический параметр η_1 в этом случае описывается следующим выражением:

$$\eta_1 = \frac{I_1}{I_3} = \eta \exp[-(\mu_a C_a + \mu_m C_m) d], \quad (2.4.17)$$

где d - поверхностная плотность поглотителя (г/см^2). Использование дополнительного поглотителя позволяет практически полностью устранить зависимость аналитического параметра от изменения химического состава пробы (рис. 2.25 б).

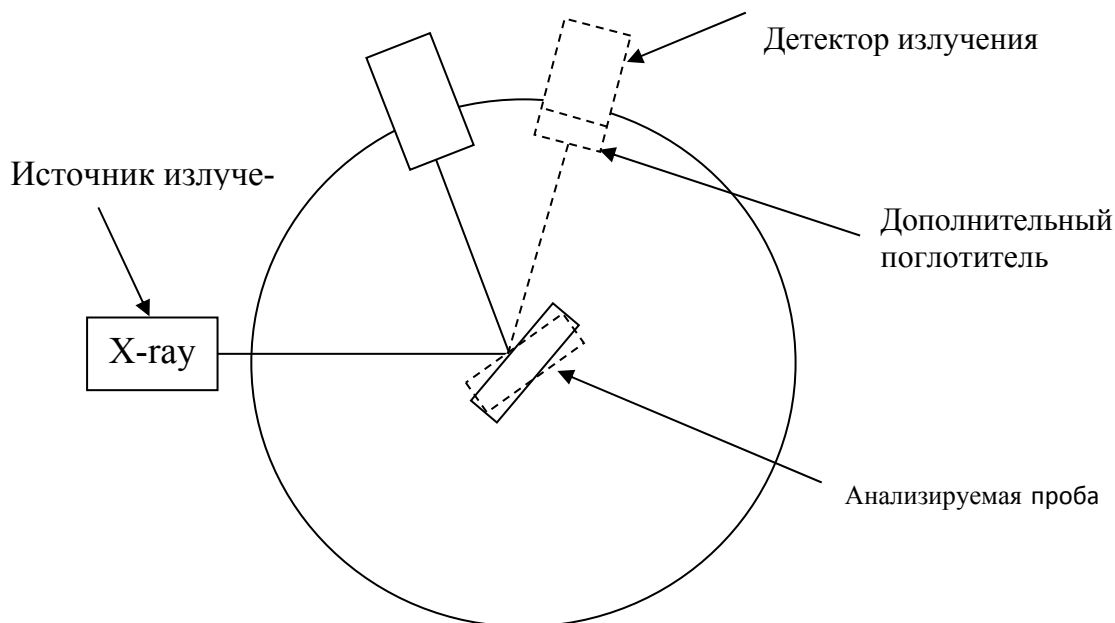


Рис. 2.26 Схема измерения рентгенофазового анализа с использованием дополнительного поглотителя

Предложенный способ позволяет практически полностью устранить влияние химического состава пробы на ошибку измерения, понизить систематическую составляющую ошибки на порядок и ниже случайной составляющей. Созданные на основе данного способа методики анализа вольфрамовой и молибденовой продукции по метрологическим характеристикам соответствуют требованиям ГОСТов и отличаются высокой экспрессивностью, точностью и простотой реализации.

На основе нового направления рентгеновского анализа вещества, был разработан новый способ одновременного определения концентрации элемента и его фазы в веществе сложного химического состава. Он заключается в облучении пробы анализируемого вещества монохроматическим гамма - или рентгеновским излучением, одновременной регистрацией интенсивностей: характеристического излучения определяемого элемента;

когерентно рассеянного (по Брэггу) определяемой фазой первичного излучения; некогерентно рассеянного (по Комптону) этой же пробой первичного излучения, а затем по отношению указанных интенсивностей устанавливают концентрацию определяемого элемента и его фазы.

Изобретение относится к физическим методам анализа химического и фазового состава вещества, объединяет рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый методы, и может быть использовано в различных отраслях науки и промышленности. Данный метод незаменим при исследовании минерального сырья, горных пород и почв, при определении концентраций минералов, промпродуктов и т.п. Особенно интересен данный метод при моделировании процессов минералообразования, позволяющих оценивать перспективность отложений для накопления и сохранения нефти и газа.

Аналогов предлагаемому способу не существует. Предлагаемый способ основывается на методе спектральных отношений при рентгенофлуоресцентном анализе и разработанном автором способе определения концентрации фазы при рентгенофазовом анализе.

По разделу 2.4 главы 2 могут быть сделаны следующие выводы:

Теоретически обоснована возможность применения для количественного рентгенофазового анализа способа спектральных отношений, в котором для учёта матричного эффекта, в качестве аналитического параметра берётся отношение интенсивности фазы определяемой компоненты пробы, к интенсивности некогерентно рассеянного пробой первичного излучения. Для проб с сильно меняющимся вещественным составом показана возможность использования дополнительного поглотителя из анализируемого вещества, для полного учёта матричного эффекта [168].

2.5. Одновременное определение концентраций элемента и фазы, включающий данный элемент, в веществе сложного химического состава

При поиске, разведке и разработке месторождений нефти и газа, актуальнейшей проблемой является повышение степени извлечения полезной информации, из геологических, геофизических и геохимических данных исследований минерального сырья, горных пород и почв. Эта задача решается различными методами, среди которых большое развитие получили рентгенографические благодаря относительной простоте, высокой точности и объективности анализа. Но при применении дифракционного рентгенофазового анализа (РФА), возникает проблема влияния минералогического состава пробы на результаты анализа - матричного эффекта, учёт которого является важнейшей задачей РФА.

В данной работе автором показан новый способ, интегрирующий рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный методы анализа.

При использовании энергодисперсионного детектора, снимаемый спектр, кроме дифракционных пиков, представляющих когерентно рассеянное пробой первичное монохроматическое излучение, включает пики характеристического излучения элементов пробы, возбуждаемых первичным излучением и некогерентно рассеянное пробой первичное монохроматическое излучение. Причем когерентная составляющая состоит из рассеянного по Брэггу и рассеянного по Томсону первичного излучения, в то время как некогерентная составляющая - из рассеянного по Комптону первичного излучения. Проведенные автором исследования показали существование определённой корреляции между интенсивностями вышеуказанных излучений. В основе всех методов количественного фазового анализа лежит следующее фундаментальное уравнение :

$$I_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^*} \quad (2.5.1)$$

где: I_i - интенсивность некоторого выбранного рефлекса фазы i ;

K_i - экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, структуры анализируемой фазы, индексов (hkl) и условий съемки; μ_i^* - массовый коэффициент поглощения фазой i первичного излучения;

x_i - содержание (массовая доля) фазы i в пробе; ρ_i - плотность фазы i . Массовый коэффициент поглощения не зависит от агрегатного состояния вещества.

При выводе формулы (1) предполагалось, что дифракция происходит от поверхности плоского образца (съемка на отражение), который представляет собой однородную смесь n компонентов, причем толщина образца бесконечна.

Видно, что выражение (1) для I_i аналогично выражению для интенсивности некогерентно рассеянного монохроматического первичного излучения бесконечно толстой пробы [2,3]:

$$I_p = K_p / [(\mu_{oa} / \sin \varphi + \mu_{2a} / \sin \psi) C_a + (\mu_{om} / \sin \varphi + \mu_{2m} / \sin \psi) C_m] \quad (2.5.2)$$

где: K_p - коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы;

C_a и C_m - содержание определяемого элемента и элементов наполнителя в пробе ($C_a + C_m = 1$);

μ_{oa} и μ_{2a} - массовые коэффициенты поглощения первичного и некогерентно рассеянного излучения в определяемом компоненте;

μ_{om} и μ_{2m} - массовые коэффициенты поглощения первичного и некогерентно рассеянного излучения в наполнителе пробы (все остальные фазы кроме определяемой);

φ, ψ - углы скольжения к поверхности пробы первичного и отбора характеристического излучений.

Как показывает анализ выражений 1 и 2, интенсивность излучения определяемой фазы, как и интенсивность некогерентно рассеянного излучения, убывают с ростом поглощающей способности анализируемой пробы. При значительном росте массового коэффициента наполнителя пробы, интенсивности могут уменьшаться в несколько раз, что приводит к относительной ошибке определения содержания того или иного компонента (при использовании интенсивности в качестве аналитического параметра), в несколько сот процентов. Опыт показывает, интенсивности рефлекса анализируемой фазы и рассеянного излучения незначительно отличаются на всём рассматриваемом интервале изменения поглощающей способности наполнителя.

Для проб с постоянным содержанием определяемой фазы, с ростом массового коэффициента поглощения наполнителя пробы, интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения убывают практически с одинаковой скоростью. Следовательно отношение вышеуказанных интенсивностей практически не зависит от матрицы пробы.

Так как при снятии дифрактограммы углы скольжения и отбора равны, то в рассматриваемом случае выражение (2) можно представить как:

$$I_p = K_p / [(\mu_{oa} + \mu_{2a})C_a + (\mu_{om} + \mu_{2m})C_m] \quad (2.5.3)$$

А с учётом $\mu_{oa} \approx \mu_{2a}$ и $\mu_{om} \approx \mu_{2m}$:

$$I_p = \frac{K_p / 2}{\mu_{0a}C_a + \mu_{0m}C_m} = K_p \frac{1}{2 \sum_{i=1}^k M_{0i} C_i} \quad (2.5.4)$$

где: суммирование в $\sum_{i=1}^k M_{0i} C_i$ ведётся по числу элементов пробы - k

Как видно, полученное выражение аналогично выражению (1). Если в качестве аналитического параметра η взять отношение I_i/I_p , то с учётом того, что массовый коэффициент поглощения первичного излучения не зависит от агрегатного состояния вещества, т.е. $\sum_{i=1}^k M_{0i} C_i = \rho \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^*$ получим линейную зависимость аналитического параметра от содержания фазы i в пробе:

$$\eta = K_i x_i / K_p \quad (2.5.5)$$

где x_i - содержание измеряемой фазы.

Таким образом можно утверждать, что предположение о том, что отношение I_i/I_p незначительно зависит от матрицы пробы и может использоваться как аналитический параметр, теоретически обоснованно. Данный теоретический вывод подтверждают и экспериментальные исследования.

Использование же при рентгенофлуоресцентном анализе в качестве аналитического параметра, отношения интенсивности характеристического излучения определяемого элемента к интенсивности некогерентно рассеянного этой же пробой первичного излучения, впервые предложено Майером и Нахабцевым и подробно изложено в предыдущих разделах.

Техническая реализация предлагаемого способа, в силу своей простоты легко осуществима на дифрактометрах с энергодисперсионными детекторами, которыми могут оснащаться современные дифрактометры. Например автоматический дифрактометр нового поколения ДРОН-7, оснащён Si(Li) детектором с термоэлектрическим Пельтье-охлаждением, энергетическое разрешение которого в диапазоне от 2 кэВ до 30 кэВ не превышает 300 эВ, при эффективности не менее 98%.

Сначала по стандартной схеме, Рисунок 1, снимается дифрактограмма анализируемой пробы (например - шлиф полевого шпата). Определяется точное положение наиболее интенсивной реплики определяемой фазы (например - $2\theta_{002} = 28,0^\circ$). Детектор устанавливается на данный угол дифракционного максимума измеряемой фазы, одновременно регистрируются интенсивность излучения измеряемой фазы, интенсивность некогерентно рассеянного по Комптону первичного излучения и интенсивность характеристического излучения определяемого элемента (элементов) измеряемой фазы (в данном примере Na, что позволяет идентифицировать полевой шпат как альбит). Концентрацию определяемого элемента в анализируемой пробе устанавливают по отношению интенсивностей характеристического излучения определяемого элемента измеряемой фазы и некогерентно рассеянного (по Комптону) этой же пробой первичного излучения. Концентрацию определяемой фазы данного элемента в анализируемой пробе устанавливают по отношению интенсивностей когерентно рассеянного (по Брэггу) определяемой фазой первичного излучения и некогерентно рассеянного (по Комптону) этой же пробой первичного излучения.

Из выше сказанного следует, что в данном методе, существенно повышаются объём и качество получаемой информации. Одновременно определяют и содержание интересующей нас фазы, и содержания входящих в неё элементов, причем с устранением матричного эффекта, что позволяет наряду с повышением экспрессности, повысить точность определений. К примеру, матрица основных коллекторов Западной Сибири состоит из кварца, плагиоклазов (Ca-Na полевые шпаты), калиевых полевых шпатов. Но недостатком рентгеноструктурного анализа является невозможность по репликам отличить эти компоненты. Поэтому в результатах они представляются вместе, а их разделение обычно проводят по соотношению

ям, определяемым при описании шлифов. В предлагаемом способе, содержания плагиоклазов и калиевых полевых шпатов сравнительно легко определяется по измеренным содержаниям Са, Na и К.

Предложенный способ защищён патентом Российской Федерации [176].

По разделу 2.5 главы 2 могут быть сделаны следующие выводы:

Разработан новый способ одновременного количественного рентгеновского элементного и фазового анализа в веществах сложного химического состава. Для определения концентрации определяемой фазы в качестве аналитического параметра берётся отношение интенсивности фазы определяемого компонента пробы, к интенсивности некогерентно рассеянного пробой (по Комптону) первичного излучения. Для определения концентрации определяемого элемента фазы - отношение интенсивности характеристического излучения определяемого элемента фазы, также к интенсивности некогерентно рассеянного этой же пробой первичного излучения. Тем самым заложено новое направление количественного рентгеновского анализа. Даны теоретическое и экспериментальное обоснования способа [172, 176 -180].

2.6 Определение потоков электронов в конденсированных средах, возникающих при рентгеновском или гамма облучении

2.6.1 Постановка задачи

При исследовании и моделировании взаимодействия проникающих излучений с веществом [182] одним из источников информации являются потоки электронов, возникающих при некогерентном (комптоновском) рассеянии и при фотопоглощении фотонов гамма- или рентгеновского излучения в различных веществах. Теория фотопоглощения, когерентного и некогерентного рассеяние фотонов с рождением электронов отдачи достаточно детально разработана [183,184] .

Однако экспериментальные данные по одновременному измерению отношений потоков электронов отдачи к потокам фотоэлектронов при облучении вещества «жестким» излучением, т.е. рентгеновским или гамма-излучением, очень скудны. Можно указать только на опыты Д. В. Скобельцина в газах при помощи камеры Вильсона [185]. Как правило, проводятся отдельные измерения потоков фотоэлектронов или электронов отдачи, при этом для определения соответствующих сечений привязываются к интенсивности первичного потока ионизирующего излучения. Анализ показывает, что данные методы могут приводить к большому числу систематических (аппаратурных и методических) и динамических (временных) погрешностей, требующих отдельного и кропотливого учета. Кроме того,

при работе с твердыми телами обычно экспериментально можно регистрировать только электроны с поверхности вещества, загрязнения и дефекты которой приводят к дополнительным трудноразрешимым проблемам.

Поскольку методы энергодисперсионной регистрации электронов отдачи и фотоэлектронов (например, с помощью камеры Вильсона или электронной спектроскопии) в конденсированных средах проблематичны, то на первый план выходят задачи по разработке новых экспериментальных методов определения отношений указанных электронных потоков (причем регистрируемых одновременно). Это актуально как для дальнейшего обоснования и уточнения теории взаимодействия жестких квантов излучения с веществом, так и для решения различных прикладных задач материаловедения, включая моделирование рассматриваемых явлений и процессов.

Ранее в работах автора [187-190] рассмотрена возможность использования потоков характеристического и рассеянного веществом первичного излучений в качестве источника информации об указанных электронных потоках. Показано, что отношение массового коэффициента сечения некогерентного рассеяния первичного излучения к массовому коэффициенту фотоэлектрического поглощения первичного излучения можно определять по отношениям интенсивностей характеристического и некогерентно-рассеянного излучений, измеряемых одновременно. При этом (что важно с экспериментальной точки зрения!) автоматически учитываются систематические и динамические погрешности.

Одной из целей данной работы, являлась разработка нового метода определения отношения числа комптоновских электронов к числу фотоэлектронов. При помощи вышеуказанного метода определить соответствующие отношения для атомов молибдена и вольфрама, что является новым экспериментальным результатом, позволяющим, в частности, сравнить прежние теоретические расчёты и опытные данные.

2.6.2 Теоретические и экспериментальные основания

В исследуемом диапазоне энергий проникающего излучения (10÷150 кэВ) возможными процессами взаимодействия жестких фотонов (γ -квантов) с веществом являются фотоэффект, комптоновское (некогерентное) и когерентное рассеяние. В зависимости от энергии излучения и от вещества преобладающим является тот или иной тип взаимодействия. Для низких энергий основную роль играет фотопоглощение фотонов. Вероятность фотоэффекта быстро падает с ростом энергии γ -кванта. В случае, если величина передаваемого импульса мала, то рассеяние γ -квантов на атомных электронах происходит практически без потери энергии (т.н. рэлеевское или когерентное рассеяние). При увеличении энергии рентге-

новского излучения основным механизмом взаимодействия фотонов с веществом становится комптоновское (некогерентное) рассеяние. Причем необходимо учитывать, что характеристическое излучение возникает как при фотоэффекте, так и при некогерентном комптоновском рассеянии. В обоих случаях из К, L или другой внутренней оболочки атома выбивается электрон, а затем последующее заполнение возникающей вакансии электроном с верхней оболочки и приводит к появлению характеристического излучения. Схема описываемых процессов приведена на рис. 2.6.1.

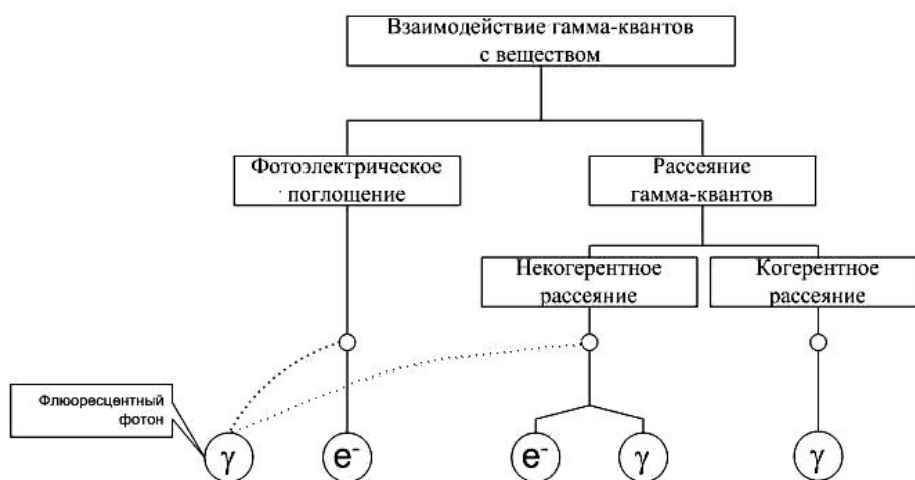


Рис. 2.6.1 Схема взаимодействия гамма квантов с веществом

Как уже было сказано, первые опыты по экспериментальному обнаружению электронов отдачи и фотоэлектронов при рассеянии рентгеновских и гамма-лучей в воздухе были выполнены при помощи камеры Вильсона. Результаты измерений отношений приведены в табл. 2.6.1.

Таблица 2.6.1

Экспериментальные данные отношений чисел электронов отдачи и фотоэлектронов и соответственно их сечений

№	Длина волны (Å)	Энергия (кэВ)	N_c/N_{pe}	σ/τ
1	0,71	17,49	0,10	0,27
2	0,44	28,23	0,90	1,20
3	0,29	42,83	2,70	3,80
4	0,20	62,21	9,0	10,0
5	0,17	73,06	17,0	17,0
6	0,13	95,55	72,0	32,0

В табл. 2.6.1 использованы обозначения: N_c/N_{pe} – отношение числа электронов отдачи к числу фотоэлектронов, σ/τ – отношение массового коэффициента сечения некогерентного рассеяния первичного жесткого излучения к массовому коэффициенту фотоэлектрического поглощения первичного жесткого излучения. Причём из теоретических предпосылок вытекает, что должно бы выполняться равенство $N_c/N_{pe} = \sigma/\tau$. Однако видно, что с ростом энергии γ -квантов наблюдается значительное отклонение от указанного равенства.

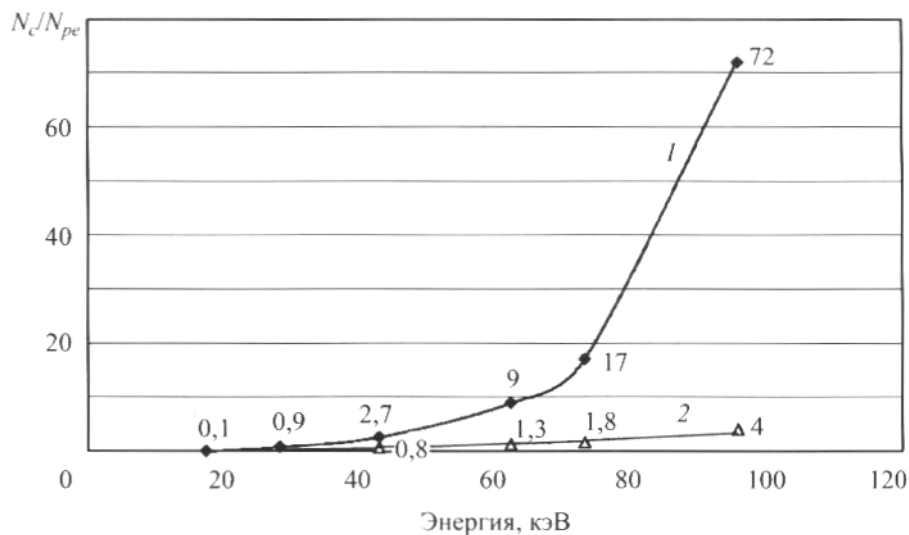


Рис. 2.6.2 Зависимости отношения числа электронов отдачи к числу фотоэлектронов от энергии E первичного кванта излучения: кривая 1 (верхняя) - экспериментальная зависимость; кривая 2 (нижняя) – теоретическая зависимость

На рис. 2.6.2 для сравнения показаны: экспериментальная и теоретическая кривые, причем последняя рассчитана на основе модели [182] с учетом влияния рассеяния на связанных электронах атомов. Как видно, расхождение между кривыми растет с увеличением энергии E первичного кванта излучения. При её превышении 100 кэВ расхождение достигает порядка и более по величине. Понятно, что для согласия теории и опыта подобных экспериментальных данных не достаточно.

2.6.3. Новый метод

Ранее уже было отмечено, что использовать метод регистрации электронных потоков при помощи камеры Вильсона или методами электронной спектроскопии в твёрдых веществах (особенно в проводящих средах) проблематично. Действительно, на фоне «электронного газа» в глубине

проводника выделить и различить фотоэлектроны и электроны отдачи чрезвычайно сложно. Поэтому автором в работе исследована возможность определения электронных потоков по вторичному рентгеновскому или гамма-излучению. При этом необходимо учитывать его изменение при прохождении из глубины вещества наружу (т.н. «матричный эффект»). Наиболее простым и эффективным способом учета матричного эффекта, как уже говорилось выше, является метод спектральных отношений.

Учет матричного эффекта в новом методе позволит определять электронные потоки не только в чистых (однокомпонентных), но и в многокомпонентных веществах (например в сплавах).

В работе обоснован новый метод определения отношения числа электронов отдачи к числу фотоэлектронов N_c/N_{pe} через измерение отношения интенсивностей характеристического J_1 и некогерентно рассеянного рентгеновского и гамма-излучений J_2 .

Поток характеристического излучения J_i , возникающий при облучении анализируемой пробы параллельным монохроматическим пучком рентгеновского или γ -излучения с энергией выше энергии К-края поглощения анализируемого элемента, описывается следующим выражением [188-190]:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi} \times \\ \times (1 - \exp[-(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi) m]) \quad (2.6.1)$$

где R — расстояние от поверхности пробы до детектора [м];

S — площадь исследуемой пробы [м²]; η — коэффициент выхода флуоресценции*; p_k — вероятность перехода атома, возбужденного на K -уровень с испусканием характеристического излучения i -линии*; S_K — величина K (или L)-скачка поглощения анализируемого элемента*; τ_m — массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения первичного излучения определяемого элемента [м²/кг]; μ_i и μ_0 — массовые коэффициенты поглощения характеристического и первичного излучений исследуемой пробы соответственно [м²/кг]; m — поверхностная плотность пробы [кг/м²];

φ, ψ — углы скольжения к поверхности пробы характеристического и первичного излучений соответственно; C — массовая концентрация (весовая доля) анализируемого элемента*.

*Безразмерные величины.

С увеличением энергии E фотонов эффективность возбуждения флуоресцентного излучения резко уменьшается, так как массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения τ_m пропорционален E^{-p} , где $p \approx 3$ в области энергий до 100 — 120 кэВ.

В зависимости от значений поверхностной плотности различают методики измерений в тонких и насыщенных слоях. Для тонких слоев поверхностная плотность настолько мала, что выполняется неравенство

$(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi) m \ll 1$ и можно применить приближенную формулу: $e^{-x} \approx 1 - x$. Тогда выражение (1) примет вид:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m C m \quad (2.6.2)$$

Из этого выражения видно, что при постоянной поверхностной плотности имеет место прямая пропорциональность между потоком характеристического излучения и концентрацией анализируемого элемента. Однако реализация этого метода затруднена в связи с необходимостью приготовления очень тонких слоев, особенно при анализе элементов с $Z < 35 \div 40$, когда поверхностная плотность должна быть меньше 5 мг/см^2 .

Методика анализа в насыщенных слоях предусматривает проведение измерений, когда поверхностная плотность пробы достаточно велика и выполняется неравенство $\exp[-(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi) m] \ll 1$.

Тогда выражение (1) принимает следующий вид:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi} \quad (2.6.3)$$

Знаменатель в общем случае зависит от концентрации анализируемого элемента, причём зависимость интенсивности потока J_i от концентрации анализируемого элемента не линейна. Поэтому на практике обработка результатов измерений проводится графически на основании градуировочной зависимости

$J_i = f(C_{эм})$, построенной по образцовым эталонным пробам с известным содержанием - $C_{эм}$ анализируемого элемента.

Преобразуя (3) и с учётом аддитивности массовых коэффициентов поглощения:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{[\mu_{ia} C + \mu_{im} (1 - C)] / \sin \varphi + [\mu_{0a} C + \mu_{0m} (1 - C)] / \sin \psi} \quad (2.6.4)$$

где: μ_{ia} и μ_{im} массовые коэффициенты поглощения характеристического излучения анализируемым элементом и наполнителем пробы соответственно; μ_{0a} и μ_{0m} массовые коэффициенты поглощения первичного излучения анализируемым элементом и наполнителем пробы соответственно.

С учётом пропорциональности массового коэффициента поглощения E^{-3}

$$\mu_{0a} / \mu_{ia} \approx S_k (E_i / E_0)^3; \quad (2.6.5)$$

$$\mu_{0M}/\mu_{iM} \approx (E_i/E_0)^3 \quad (2.6.6)$$

где: E_i и E_0 - энергии характеристического и некогерентно рассеянного излучений, окончательно, уравнение (4) можно записать в следующем виде:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{\mu_{0a} C \left[\frac{(E_0/E_i)^3}{S_k \sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right] + \mu_{0M} (1-C) \left[\frac{(E_0/E_i)^3}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right]} \quad (2.6.7)$$

Некогерентно рассеянное по Комптону первичное излучение, массовый коэффициент рассеяния которого слабо зависит от эффективного атомного номера наполнителя, так как при некогерентном рассеянии фотон взаимодействует с отдельными электронами, число которых в единице массы равно $N_A Z/A$, где N_A — число Авагадро, Z — порядковый номер элемента, A — атомная масса. Т.е., массовый коэффициент рассеяния практически не различается для различных элементов.

$$J_2 = \frac{J_0}{4\pi R^2} \sigma_n S \alpha \frac{1}{[\mu_{2a} C + \mu_{2M} (1-C)]/\sin \psi_1 + [\mu_{0a} C + \mu_{0M} (1-C)]/\sin \psi} \quad (2.6.8)$$

σ_n - массовый коэффициент сечения некогерентного рассеяния первичного излучения в пробе; α - коэффициент анизотропии углового распределения некогерентно рассеянного излучения; μ_{2a} и μ_{2M} - массовые коэффициенты поглощения рассеянного излучения соответственно в определяемом элементе и наполнителе; ψ_1 - угол скольжения к поверхности пробы некогерентно рассеянного излучения.

В качестве аналитического параметра в способе спектральных отношений используют отношение рассмотренных выше интенсивностей характеристического и некогерентно рассеянного излучений, которое с использованием соотношений (2.6.5,6), и с учётом $\mu_{0a} \approx \mu_{2a}$ и $\mu_{0M} \approx \mu_{2M}$, а также при равенстве углов $\psi = \varphi$ и $\psi \approx \psi_1$ для химически однородного вещества можно преобразовать к следующему виду:

$$y = \frac{J_1}{J_2} = 2 \eta \frac{S_K - 1}{S_K} \frac{p_k \tau_m}{\sigma_n \alpha} \frac{1}{\left[\frac{(E_0/E_i)^3}{S_k} + 1 \right]} \quad (2.6.9)$$

А из полученного выражения легко получить искомое отношение массового коэффициента сечения некогерентного рассеяния первичного излучения к массовому коэффициенту фотоэлектрического поглощения первичного излучения:

$$\frac{\sigma_n}{\tau_m} = \frac{N_c}{N_{pe}} = \frac{J_2}{J_1} 2 \eta \frac{S_K - 1}{S_K} \frac{p_k}{\alpha} \frac{C}{\left[\frac{(E_0/E_i)^3}{S_k} + 1 \right]}, \quad (2.6.10)$$

В формуле (2.6.10) использованы обозначения: η — коэффициент выхода флуоресценции (в безразмерных единицах); p_k — вероятность пе-

рехода атома, возбужденного на K -уровень с испусканием характеристического излучения i -линии; S_K — величина K (или L)-скачка поглощения анализируемого элемента; τ_m — массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения первичного излучения определяемого элемента [$\text{м}^2/\text{кг}$]; E_i и E_o - энергии характеристического и некогерентно рассеянного излучений; C — массовая концентрация (весовая доля) анализируемого элемента; α - коэффициент анизотропии углового распределения некогерентно рассеянного излучения.

Для угла рассеяния $\theta = 90^\circ$ и для энергий от 10 кэВ до 100 кэВ α меняется в пределах от 0,4 до 0,2. При этом вероятность перехода атома, возбужденного на K -уровень с испусканием характеристического излучения i -линии, $p_k \geq 0,9$ [13], выход флуоресценции η для K -серии можно рассчитать по формуле Стефенсона [186]:

$$\eta = \frac{bZ^4}{1+bZ^4} \quad (2.6.11)$$

где: Z – атомный номер элемента, $b = 1,127 \cdot 10^{-6}$;

Полученное выражение (2.6.10) позволяет определить отношение массового коэффициента сечения некогерентного рассеяния первичного излучения к массовому коэффициенту фотоэлектрического поглощения первичного излучения по экспериментально измеренным отношениям интенсивностей характеристического и некогерентно рассеянного излучений известной энергии в данном веществе, а, следовательно, и искомое отношение числа электронов отдачи к числу фотоэлектронов.

На рис. (2.6.3) и (2.6.4), представлены экспериментальные зависимости отношений интенсивностей характеристического J_1 и некогерентно рассеянного гамма-излучения с учётом матричного эффекта J_3 (то есть J_2 без искажения) [175].

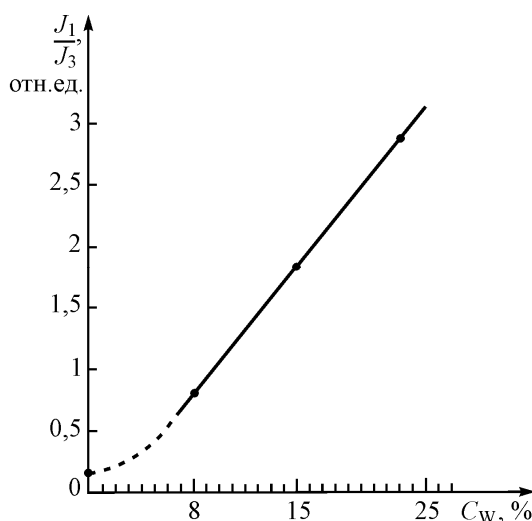


Рис. 2.6.3. Зависимость измеренных отношений интенсивностей характеристического J_1 и некогерентно рассеянного гамма-излучения с учётом матричного эффекта J_3 от содержания W в синтезированных эталонных пробах

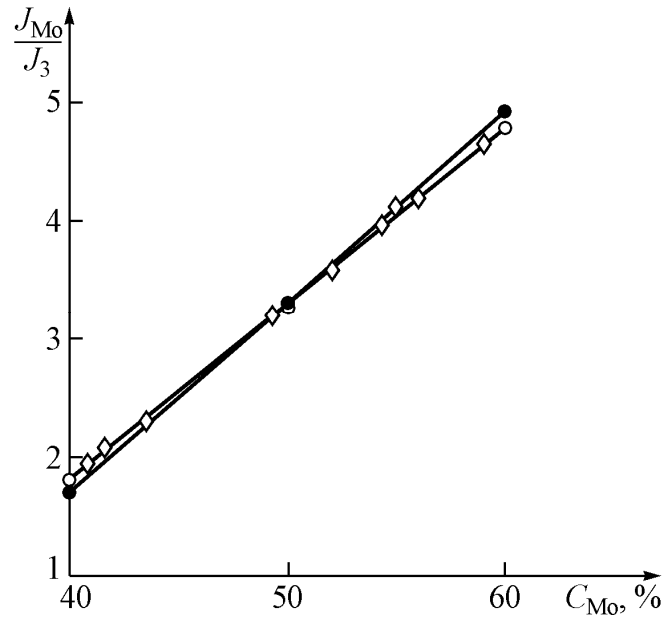


Рис.2.6.4. Зависимость отношений интенсивностей характеристического J_{Mo} (J_1) и некогерентно рассеянного гамма-излучения с учётом матричного эффекта J_3 от содержания молибдена. Синтезированные эталоны ● – проба 1, ○ – проба 2; ◇ – молибденовый концентрат

Измерения проводились как в искусственно синтезированных эталонных пробах (с гарантированно известным содержанием элементов), так и в концентратах с установленными методами ГОСТ, содержаниями элементов.

Экстраполируя результаты измерений, при облучении $Mo(Z=42)$ гамма-излучением радионуклида Am^{241} ($E_0 = 60$ кэВ) получаем отношение $\frac{J_2}{J_1} = 0,12 \pm 0,03$ (для $C=1$), соответственно, отношение $\frac{\sigma_H}{\tau_m} = 0,075 \pm 0,02$. При облучении $W(Z=74)$ гамма-излучением радионуклида Co^{57} ($E_0 = 120$ кэВ) получаем отношение $\frac{J_2}{J_1} = 0,08 \pm 0,02$ (для $C=1$), соответственно, отношение $\frac{\sigma_H}{\tau_m} = 0,25 \pm 0,05$.

Для сравнения, в таблице 2, приведены расчеты отношений сечений электронов отдачи к сечениям фотоэлектронов, полученных на основе теоретических данных, приведенных в работе [3].

Таблица 2.6.2

Теоретические данные отношений сечений электронов отдачи к сечениям фотоэлектронов для различных элементов в зависимости от энергии первичного излучения

	C (Z=6)	Al (Z=13)	Cu (Z=29)	Sn (Z=50)	Pb (Z=82)
E(кэВ)	σ_n/τ_m	σ_n/τ_m	σ_n/τ_m	σ_n/τ_m	σ_n/τ_m
5,12	0,003	0,00001	-	-	-
10,24	0,096	0,0030	0,0000096	-	-
25,60	0,184	0,092	0,000092	0,0000092	-
51,20	2,80	0,084	0,00084	0,000084	0,0000084
102,4	24,67	0,587	0,0074	0,00074	0,000074
256,0	190	5,70	0,180	0,0057	0,00057

Из сравнения результатов следует, что предварительные выводы о существенном расхождении теоретических и экспериментальных данных подтверждаются. Действительно, для Mo(Z=42), что находится в таблице Менделеева между Cu (Z=29) и Sn (Z=50), следовало ожидать значение отношений сечений в пределах: $0,0084 < \frac{\sigma_n}{\tau_m} < 0,000084$, а не $\frac{\sigma_n}{\tau_m} = 0,075 \pm 0,02$.

Аналогично для W(Z=74), что находится между Sn (Z=50) и Pb (Z=82), ожидаемое значение отношений сечений в пределах: $0,00074 < \frac{\sigma_n}{\tau_m} < 0,000074$, но никак не $\frac{\sigma_n}{\tau_m} = 0,25 \pm 0,05$.

2.6.4. Объяснение причин расхождения теории и опыта. Выводы

Автором впервые определены отношения числа электронов отдачи к числу фотоэлектронов по экспериментально измеренным отношениям интенсивностей характеристического и некогерентно рассеянного гамма излучения с учетом матричного эффекта на атомах молибдена и вольфрама. Новые результаты измеренных одновременно отношений сечений для тяжелых атомов при помощи разработанного автором метода, и старые измерения этих отношений для легких атомов при помощи камеры Вильсона, при их сравнении с теоретическими расчетами, показывают, что для рентгеновского и гамма излучений рассматриваемого диапазона энергий, наблюдается значительное (на порядок и более) однонаправленное расхождение. Следовательно, теоретически рассчитанные значения сечений некогерентного рассеяния существенно занижены, а значения сечений фотоэффекта наоборот, завышены. Современная теория атома, основывается на квантовой механике и для описания атома решает стационарное уравнение Шредингера. Но при этом сохраняется непоследовательность полуклассической теории Бора. Взаимодействие электрона со светом (рент-

геновским или гамма излучением) рассматриваются как квантовые эффекты, в то время как взаимодействие электрона с ядром рассматривается с позиций континуальной теории, как движение частицы в непрерывном и стационарном центральном поле рис.2.6.5.

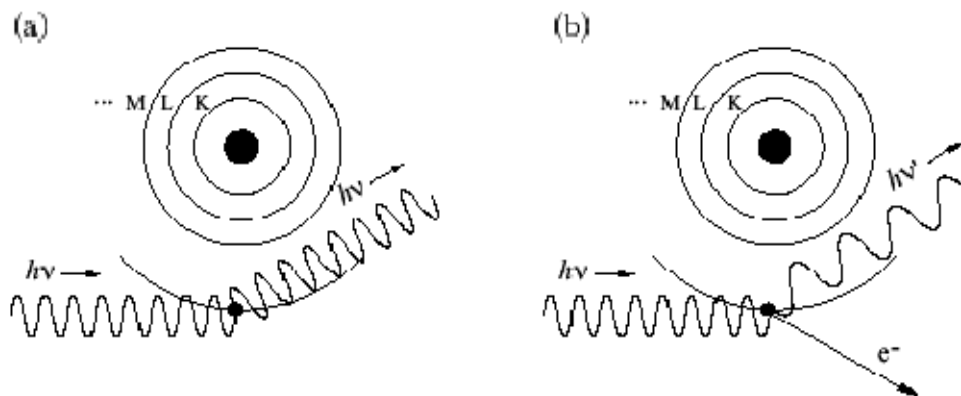


Рис. 2.6.5. Рассеяние фотонов на электроне атома:
а) – когерентное рассеяние; б) – некогерентное рассеяние

Но если это взаимодействие также рассматривать как результат единичных актов столкновений электрона (а следовательно и ядра) с квантами их совокупного электромагнитного поля, то картина принципиально изменится рис.2.6.6.

Часть времени - $t_{своб}$ электрон будет находиться в свободном состоянии, а часть времени - $t_{связ}$ в связанном состоянии. Причем $t_{своб} = N \Delta t_{своб}$, где $\Delta t_{своб}$ – время между двумя последовательными актами взаимодействия электрона с ядром, соответственно $t_{связ} = N \Delta t_{связ}$, где $\Delta t_{связ}$ – время длительности одного акта взаимодействия, N – число узлов взаимодействия, причем $N \sim Z$ (число протонов в ядре).

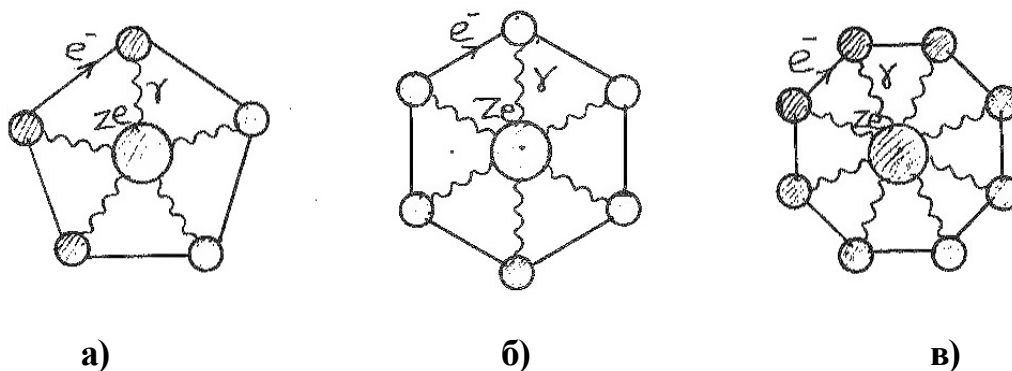


Рис.2.6.6. Диаграмма электрона в 1s состоянии водородоподобного атома (Ze – линия ядра):
а) зарядовое число - Z_1 ; б) зарядовое число - $Z_2 = Z_1 + 1$; в) зарядовое число $Z_3 = Z_2 + 1$

Рассмотрим комптоновское рассеяние и фотоэффект при помощи диаграмм Фейнмана рис.2.6.7 и 2.6.8.



Рис 2.6.7. Диаграмма комптоновского рассеяния фотона на электроне

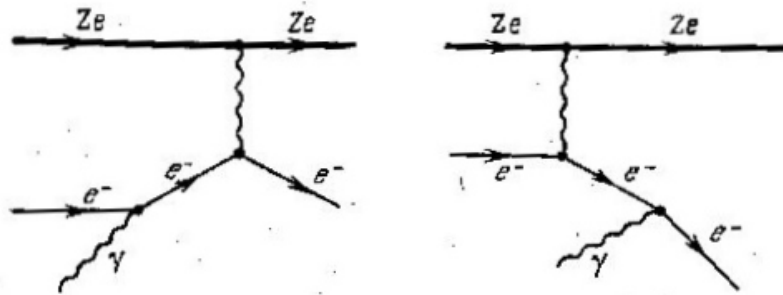


Рис. 2.6.8. Диаграмма фотоэффекта на электроне атома (Ze – линия ядра)

Комптоновское рассеяние происходит на свободном электроне, фотоэффект только на связанном электроне. Поэтому сечение некогерентного рассеяния $\sigma_n \sim t_{своб}/T$, тогда как сечение фотоэффекта $\sigma_{ф} \sim t_{связ}/T$, где T - период обращения электрона. Этим и объясняется такое большое занижение сечения некогерентного рассеяния в теории, в которой электрон на орбите принимается всегда связанным и соответственно существенно завышается сечение фотоэффекта. Как видно из рисунка комптоновское рассеяние состоит из двух точек элементарных актов поглощения и рассеяния фотона электроном. Элементарному процессу соответствует длительность $\tau_{эл.м.} \sim 10^{-20}$ с, следовательно $\Delta t_{связ} = 2\tau_{эл.м.}$, а $t_{связ} = N2\tau_{эл.м.}$. Соответственно $t_{своб} = T - t_{связ} = T - N2\tau_{эл.м.}$. Но тогда в первом приближении, массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения $\tau_m = (t_{связ}/T)\tau_{м.теор.} = (N2\tau_{эл.м.}/T)\tau_{м.теор.}$, тогда как массовый коэффициент сечения некогерентного рассеяния $\sigma_n = (t_{своб}/T)\sigma_{н.теор.} = (T - N2\tau_{эл.м.})/T \sigma_{н.теор.}$, следовательно их отношение $\frac{\sigma_n}{\tau_m} = (T/N2\tau_{эл.м.} - 1) (\sigma_{н.теор.}/\tau_{м.теор.})$. Например период К орбиты водорода $T \approx 0,15 \cdot 10^{-15}$ с., то отношение $\frac{\sigma_n}{\tau_m} \approx 7,5 \cdot 10^3 / N (\sigma_{н.теор.}/\tau_{м.теор.})$. Так автором в новой модели атома объясняется расхождение между экспериментально и теоретически определенными отношениями соответствующих величин на порядок и более [191].

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ МЕТОДИК АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ПРЕДЛОЖЕННОГО МЕТОДА

3.1. Аппаратура

Способ рентгенорадиометрического анализа со вспомогательным поглотителем из анализируемого вещества может быть реализован в следующих вариантах.

В одном случае, измерение интенсивностей излучения J_i и J_3 производится одновременно двумя спектрометрическими каналами. Этот вариант может быть использован в потоке для автоматического контроля растворов, поступающих одновременно в две поточные кюветы.

В другом случае, измерение интенсивностей излучения может производиться одним спектрометрическим каналом соответственно до, и после размещения поглотителя между образцом и детектором излучения. Данный вариант может быть использован для осуществления экспресс-анализа растворов и порошковых продуктов с дискретным отбором проб.

Необходимо отметить, что конструкции датчиков серийно выпускаемых анализаторов: "Гагара", "Минерал", "Квант" и др. (см. приложение 3), не позволяют проводить измерение ни по одному из этих вариантов. В связи с этим, для реализации предложенного способа, в дополнение к серийным анализаторам были разработаны и изготовлены измерительные датчики специальной конструкции, позволяющие использовать вспомогательный поглотитель по функциональному назначению. Основные узлы измерительного датчика представлены на рисунке 3.1.

Он состоит из свинцовых контейнеров (1) с радиоизотопными источниками, линеек с гнездами для образца (2) и поглотителя (3), с помощью которых вводят анализируемую пробу в зону облучения. Угол падения коллимированного потока первичного излучения к поверхности образца составлял 45° , а угол отбора флуоресцентного и рассеянного излучений 90° .

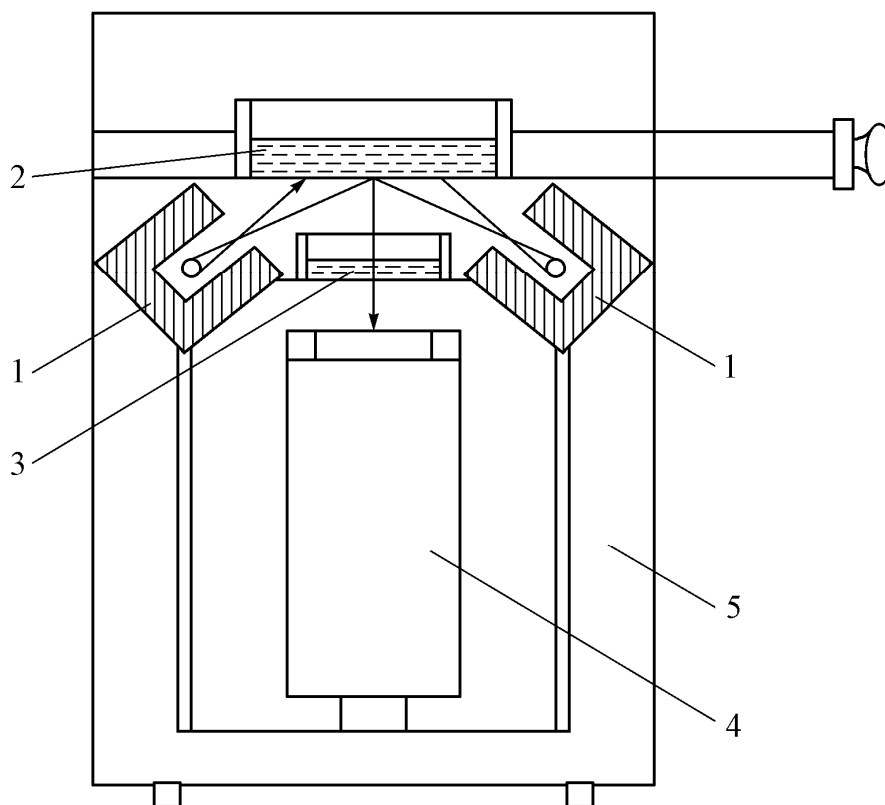


Рис. 3.1. Схема рентгенорадиометрического датчика: 1 – свинцовые контейнеры с радиоизотопными источниками; 2 – линейка с анализируемым образцом; 3 – линейка с поглотителем; 4 – сцинтилляционный датчик; 5 – цилиндрический кожух

Все элементы измерительного датчика смонтированы в общем, стальном кожухе цилиндрической формы.

Разработанные датчики с точки зрения радиационной безопасности допускают использование практически всех без исключения радиоизотопных источников гамма-излучения, применяемых в настоящее время для аналитических целей, и по своим функциональным возможностям превосходят аналогичные измерительные средства, выпускаемые промышленностью в комплекте с рентгенорадиометрическими анализаторами (приложение 1).

Для оптимизации условий того или иного способа анализа, конструкцией датчика предусмотрена возможность изменения геометрии измерений путем перестановки отдельных его узлов, выполненных для этого в виде сочленяемых блоков.

В комплект датчика входят также вспомогательные принадлежности для подготовки образцов из порошковых материалов: компактный пресс на винтовой основе и твёрдосплавные прессформы для упаковки проб в измерительные кюветы.

Опыт эксплуатации показал, что благодаря широким функциональным возможностям, измерительные датчики разработанной конструкции

просты, надежны и удобны для проведения исследований непосредственно на местах опробования и внедрения.

В качестве регистрирующей аппаратуры к измерительному датчику могут быть использованы любые серийно выпускаемые одно или двухканальные блоки дифференциальных дискриминаторов, в частности, нами для этой цели использованы спектрометрические устройства, входящие в комплект рентгенорадиометрической установки "Гагара".

Для реализации предложенного способа в энергодисперсионном варианте, в дополнение к серийным многоканальным анализаторам типа АИ 1024, АМА 03Ф, и Si(Li) детекторам, были разработаны и изготовлены измерительные датчики специальной конструкции, позволяющие использовать вспомогательный поглотитель. Основные узлы измерительного датчика представлены на рисунке 3.2. Он аналогичен датчику для бездисперсионного анализа, основное отличие заключается в том, что датчик является съёмным. Он может одеваться на головку полупроводникового детектора во время работы, после чего убирается в хранилище.

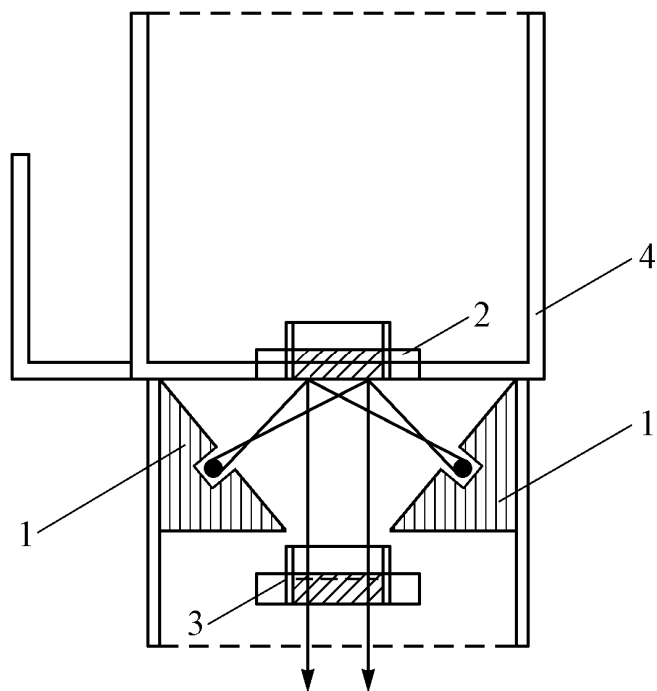


Рис. 3.2. Схема рентгенорадиометрического датчика: 1 – свинцовые контейнеры с радиоизотопными источниками; 2 – линейка с кюветой с анализируемым образцом; 3 – линейка с кюветой с поглотителем; 4 – цилиндрический кожух

Для реализации предлагаемого способа при рентгеноспектральном анализе, в ЦЛК УзКТЖМ, на базе дифрактометра ДРОН-2УМ, была создана энергодисперсионная рентгеноспектральная установка. Блок схема установки представлена на рис. 3.3.

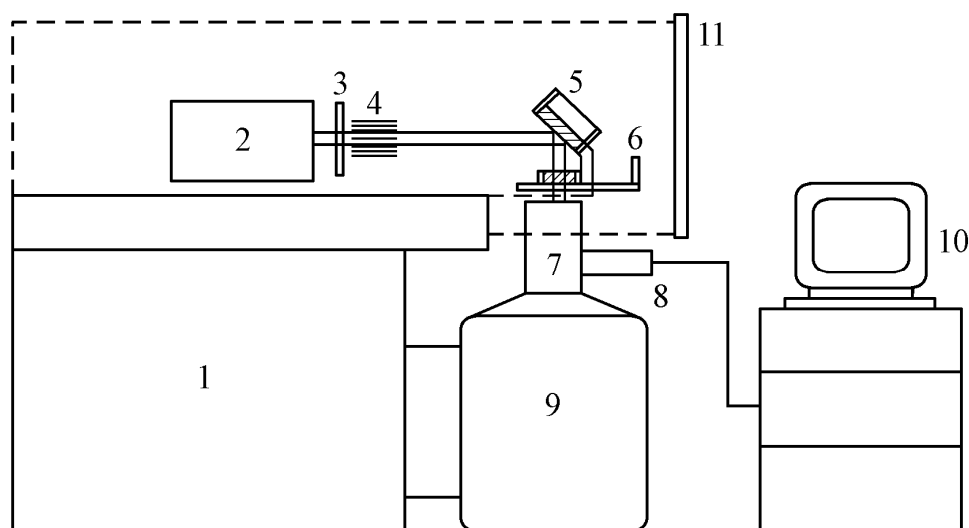


Рис. 3.3. Блок-схема рентгеноспектрального энергодисперсионного анализатора:
 1 – блок питания, включающий стабилизатор, автотрансформатор, генераторное устройство, пульт управления; 2 – рентгеновская трубка; 3 – фильтр; 4 – коллиматор Соллера; 5 – анализируемый образец; 6 – линейка с вспомогательным поглотителем;
 7 – Si(Li) ППД; 8 – предусилитель; 9 – дьюар с жидким азотом;
 10 – анализатор АМА-03Ф, включающий блоки питания ППД, спектрометрический усилитель, дифференциальный дискриминатор; 11 – защитный экран

Установка питается от сети переменного тока напряжением 127в 220в. Потребляемая мощность 8 кв а. В блок питания входят стабилизатор ЗСНД-2М, высоковольтный источник питания ВИП-2-50-60, автотрансформатор, генераторное устройство, дающее до 80 кв при анодном токе 20 ма, пульт управления. На оперативном столе жестко закреплён защитный кожух для установки трубок типа БСВ, с подводом водяного охлаждения. Система снабжена датчиком давления с реле, при понижении давления воды ниже критического, высокое напряжение и ток автоматически выключаются. Блокировкой также снабжен защитный кожух трубки. В комплект установки входили также наборы металлических фильтров, набор щелевых вкладышей и набор щелей Соллера. К краю оперативного стола, жёстко крепился держатель образца. Угол скольжения коллимированного потока первичного излучения к поверхности образца и угол отбора флуоресцентного и рассеянного излучений, составляли 45° . На пути флуоресцентного и рассеянного пробой излучения помещалась линейка с двумя круглыми отверстиями, которая могла скользить горизонтально. Одно отверстие для свободного прохождения пучка, второе - для кюветы с поглотителем.

Измерительно-регистрирующее устройство состояло из Si(Li) ППД и многоканального амплитудного анализатора АМА –03Ф, в состав которого также входили блоки питания детектора БНН-30, БНВ-31, усилитель БУС-2 и дифференциальный дискриминатор. Разрешение детектора составляло ~ 200 эв на линии железа.

Для применения РСА в цеховых условиях, была разработана компактная рентгеноспектральная установка на базе переносной рентгеновской установки РЕИС рис 3.3а.

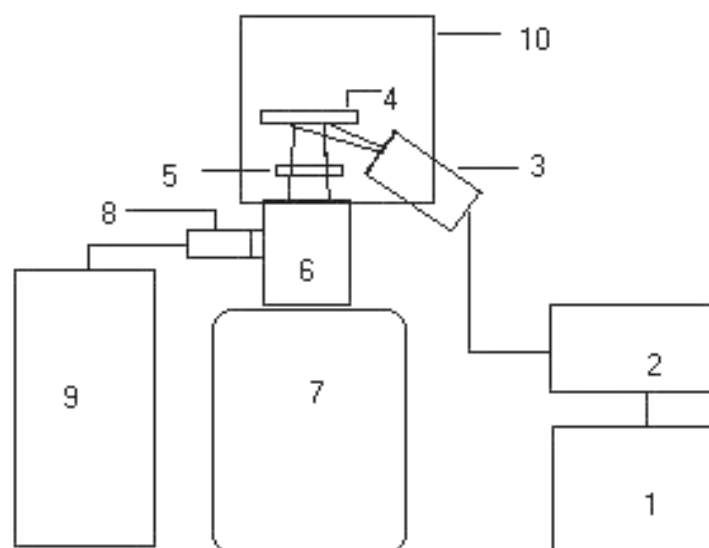


Рис. 3.3а Блок схема переносного рентгеноспектрального анализатора:
1 – стабилизатор напряжения и анодного тока; 2 – генераторное устройство;
3 - рентгеновская трубка; 4 - образец; 5 - поглотитель из анализируемого вещества;
6 - кремний-литиевый полупроводниковый детектор излучения;
7 – дьюар с жидким азотом; 8 – предусилитель; 9 – анализатор; 10 – защитный кожух

Как уже говорилось выше, для реализации предложенного способа при рентгенофазовом анализе, можно использовать любой серийный дифрактометр.

3.1.1 Методики рентгенорадиометрического определения вольфрама и молибдена с использованием вспомогательного поглотителя

Характеристика анализируемых продуктов. Исходным сырьем для получения трехоксида вольфрама и трехоксида молибдена (в дальнейшем "вольфрам" и "молибден") служат их рудные концентраты, поступающие с обогатительных фабрик и некоторые виды промышленных отходов. Типичный химический состав концентратов приведен в таблице 3.1.

В твердых и жидких продуктах переработки концентратов и отходного сырья содержание вольфрама и молибдена колеблется от тысячных

долей процента и до нескольких десятков процентов по массе. По вещественному составу, они представляют сложные для рентгенорадиометрического анализа многокомпонентные системы. В особенности это относится к продуктам, характеризующимся совместным присутствием вольфрама и молибдена. Например, кеки после сульфидной очистки растворов или кеки, получающиеся на стадиях переработки отходного сырья.

Таблица 3.1

Типичный химический состав рудных концентратов

Элементы	Содержание, % по массе	
	Вольфрамовый концентр.	Молибденовый концентр.
Вольфрам (WO ₃) (трех окись)	50,0 - 60,0	1,5 – 2,0
Молибден (сульфид)	1,5 - 3,0	40 - 60
Свинец	0,7 - 2,0	0,5 – 1,0
Железо	0,5 - 5,0	2,0 – 5,0
Медь	1,0-3,0	0,5-5,0
Кальций	35,0 - 40,0	35,0 - 40,0
Кремний	4,0-7,0	до 5,0
Фосфор	до 0,5	до 0,1
Мышьяк	до 0,1	до 0,1

Для определения вольфрама и молибдена в концентратах (входной контроль) и продуктах их переработки применён предложенный вариант анализа со вспомогательным поглотителем из анализируемого вещества.

Опробование и реализация методик определений осуществлялась на установках с измерительными датчиками, описанными в разделе "аппаратура".

Разработка методики анализа. При разработке методики анализа для конкретных технологических продуктов, придерживались следующего методологического подхода.

Начальный этап включал выбор из ассортимента радиоизотопных источников гамма-излучения наиболее подходящего радионуклида с учетом определяемого элемента. Критерий отбора оптимальных условий для реализации предложенного способа РРМ, был рассмотрен в предыдущей главе.

Из этих соображений, для определения вольфрама ($W K\alpha$ 59,3 кэВ) предпочтение отдавалось источникам гамма-излучения на основе радионуклидов селен-75 (E_0 138 кэВ) или кобальт-57 (E_0 120 кэВ), а при определении молибдена ($Mo K\alpha$ 17,5 кэВ) или вольфрама ($W L\alpha$ 8,4 кэВ) - гамма излучателю на основе радионуклида америций-241 (E_0 60 кэВ).

Затем, в соответствии с имеющейся информацией (весьма приближенной) о вариациях химического состава в анализируемом продукте, определялся расчетным путём вероятный интервал изменения эффективного атомного номера наполнителя.

Изменение эффективного атомного номера наполнителя для вольфрамовых и молибденовых концентратов, согласно таблице, соответственно составило $Z_W=12,43 \pm 3,02$ и $Z_{Mo}=12,77 \pm 1,85$.

С учетом изменений эффективного атомного номера наполнителя (с заведомым запасом по Z_H) для анализируемого диапазона определяемого элемента были приготовлены серии искусственных эталонных проб и вспомогательных поглотителей к ним. Матрица приготовления таких проб для вольфрамовых и молибденовых концентратов показана в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Элементный состав эталонных проб и значения эффективного атомного номера наполнителя

серия	номер пробы	компоненты, масс. Доли			Эфф. атомный номер намол.
		Определ эл-нт (W, Mo)	Наполнитель		
			цинк	кальций	
1	2	3	4	5	6
I	1	0,4	0,6	-	18
	2	0,4	0,3	0,3	15
	3	0,4	-	0,6	12
II	1	0,5	0,5	-	15
	2	0,5	0,25	0,25	12,5
	3	0,5	-	0,5	10
III	1	0,6	0,4	-	12
	2	0,6	0,2	0,2	10
	3	0,6	-	0,4	8

В разделе, посвященном исследованию предложенного способа анализа, было показано, что наиболее оптимальным является диапазон содержания определяемого элемента 1 - 30% по массе. Поэтому, при разработке методик анализа концентратов и другой продукции, пробы с содержанием определяемых элементов более 30% по массе, разбавляли в 2- 2,5 раза.

В качестве разбавителя использовались; полистирол, бор, цемент, которые брали в соотношении 1:1,5, т.е. анализ концентратов производили с разбавлением в 2,5 раза. В дальнейшем, для удобства изложения материала, будут использоваться значения исходных содержаний вольфрама и молибдена в соответствующих концентратах, (зависимости $J_i/J_3=f(C_a)$) были отградуированы по исходному содержанию элементов в пробах).

Подготовка пробы к измерениям включала изготовление образца и поглотителя.

Образец готовили следующим образом. Анализируемое вещество массой 50-100 г, достаточной для обеспечения слоя насыщения, помещали в измерительную кювету для образца. Она представляла собой диаметр 50 мм, высотой 4,0 мм и являлась составной частью твердосплавной прессформы, сконструированной для подготовки образца.

Обойма с порошком сочленялась с прессформой и с помощью винтового пресса, входящего в комплект установки, получался образец в виде брикета, запрессованного в обойму, которая при измерениях предохраняла его от разрушения.

Кювета для поглотителя также представляла цилиндрическую обойму, имела внутренний диаметр 11,4 мм и высоту 20 мм. Величина навески, в каждом конкретном случае, определялась поверхностной плотностью поглотителя рассчитанной по специальным программам основанным на полученных ранее формулах (см. раздел 2.3).

Поглотитель изготавливали аналогичным образом, что и образец, непосредственно в измерительной обойме с помощью прессформы, предназначенной для его изготовления.

Изготовленный таким образом поглотитель, представлял из себя плоскопараллельный брикет, с однородной поверхностной плотностью (разработка методики анализа, как правило, начиналась с многократного контроля идентичности сигналов от излучателей и поглотителя, приготовленных таким образом).

Оптимальная поверхностная плотность поглотителя для середины интервала изменения Z_n : для молибденитовых концентратов составляла 0,74 г/см², а для вольфрамовых - 1,92 г/см².

В дальнейшем, с использованием эталонных проб были найдены уровни дискриминации, соответствующие оптимальной спектральной области для вольфрамовых и молибденитовых концентратов. Методика нахождения оптимальной спектральной области была описана в предыдущих разделах.

Зависимость аналитического сигнала от содержания вольфрама в искусственных эталонах и поверхностной плотности поглотителя показана на рис.3.4.

Из этого рисунка видно, что толщина поглотителя для вольфрамовых концентратов может быть выбрана в широких пределах - от 0,64 г/см² до 2,56 г/см². Возрастание крутизны графика с увеличением поверхностной плотности поглотителя объясняется увеличением чувствительности измерений гамма - абсорбционным методом, которым дополнен данный вариант рентгенорадиометрического анализа.

При толщине поглотителя $d \geq 3,2$ г/см², как видно из рисунка, учет матричного эффекта происходит не полностью. Это обусловлено тем, что при выбранной спектральной области вклад абсорбционного метода в суммарный аналитический сигнал J_i/J_3 становится уже преобладающим по сравнению с вкладом рентгенорадиометрического метода.

На этом же рисунке показана (на одном графике с зависимостями от искусственных эталонов) градуировочная зависимость, полученная на эталонах вольфрамового концентрата при толщине поглотителя 1,92 г/см².

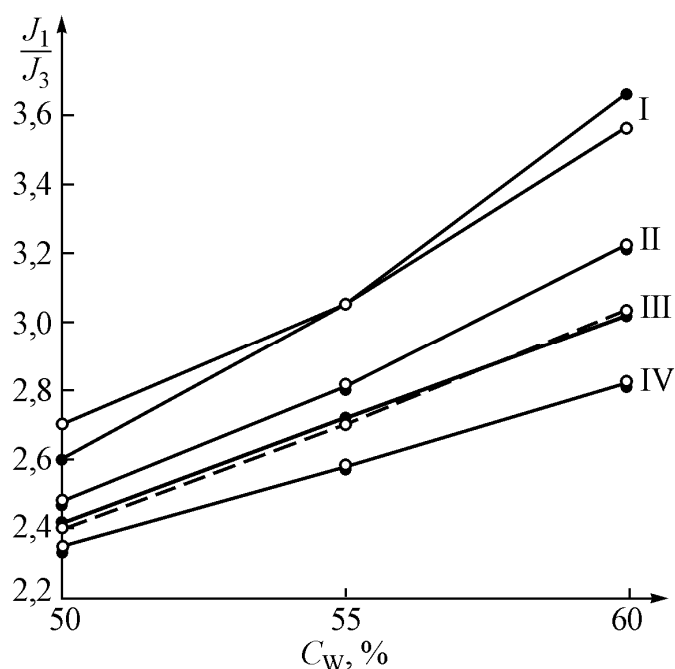


Рис. 3.4. Зависимость аналитического сигнала от содержания вольфрама и поверхностной плотности поглотителя: I – 3,2 г/см²; II – 2,56 г/см²; III – 1,92 г/см²; IV – 0,64 г/см². • – проба 3 (II, III); ◦ – проба 1 (II, III)

Видно, что она практически точно совпадает с зависимостью, полученной с использованием искусственных эталонов, что указывает на правильность учета матричного эффекта при выбранных условиях анализа и, в частности, о близости к нулю систематической составляющей погрешности в результатах определения вольфрама в его концентратах.

Такие же сравнительные характеристики для молибденовых концентратов ($d=0,74 \text{ г/см}^2$) приведены на рисунке 3.5. Здесь, также наблюдается совпадение зависимостей, полученных на эталонных и реальных пробах. Следовательно, для них справедливы также все обобщения, сделанные в отношении анализа вольфрамовых концентратов.

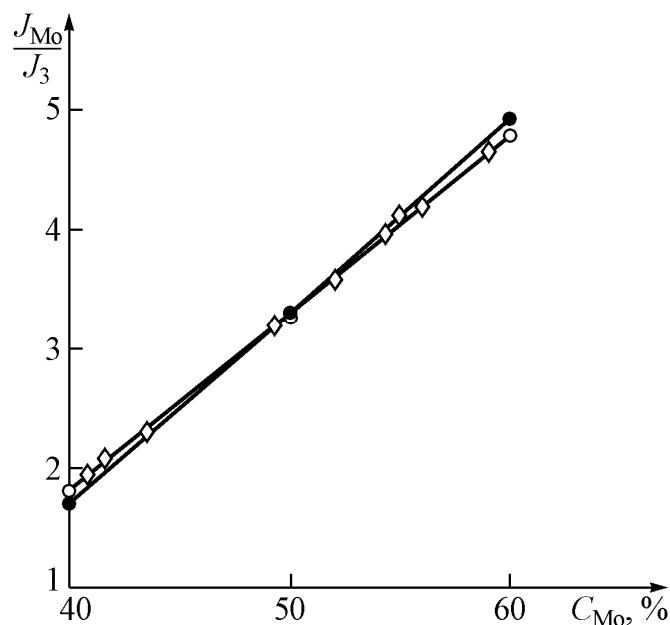


Рис. 3.5. Зависимость аналитического сигнала от содержания молибдена в искусственных эталонах и пробах молибденового концентрата: ● – пробы 1 (I, II и III); ◊ – пробы 3 (I, II и III); ◊ – пробы молибденового концентрата

Интенсивности в каналах спектрометра, соответствующих характеристическому излучению К-серии молибдена и вольфрама и суммарному излучению в выбранных спектральных областях составляли порядка $3 \cdot 10^5$ импульса и $1,0 \div 1,5 \cdot 10^5$ импульса соответственно.

Активности применявшихся радионуклидов селен-75 и америций - 241 составляли около $7 \cdot 10^5$ Бк.

Результаты испытаний методики. Проверку воспроизводимости процедуры получения образцов и поглотителей, приготовленных из одной и той же пробы вольфрамового и молибденового концентратов, производили сопоставлением величин стандартного отклонения, характеризующие сходности результатов, полученных с переупаковкой проб в измерительных кюветах, т.е. сравнением сигналов от образца или поглотителя соответственно без перепрессовки и с перепрессовкой проб. По данным сходности были найдены средние значения и величины стандартных отклонений контрольного сигнала от образца и поглотителя, затем находили разницу между значениями контрольного сигнала N_k и результатами каждого отдельного измерения N_i , полученных с перепрессовкой образца или поглотителя.

Оценка воспроизводимости пробоподготовки представлена в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Оценка воспроизводимости пробоподготовки

W - концентрат				Mo - концентрат			
пробы, тыс. импульсов							
N _i	N _к	N _i -N _к	N _i /N _к *100	N _i	N _к	N _i - N _к	N _i /N _к *100%
1	2	3	4	5	6	7	8
о б р а з е ц				о б р а з е ц			
321,1	320,0	+1,1	0,34	374,9	375,0	-0,1	0,03
319,5		-0,5	0,16	375,3		+0,3	0,08
320,3		-0,3	0,09	375,0		0	0
320,5		+0,5	0,16	375,6		+0,6	0,16
319,0		-1,0	0,31	374,4		-0,6	0,16
319,3		-0,7	0,22	375,3		+0,3	0,08
320,7		+0,7	0,22			-0,3	0,08
						374,7	
п о г л о т и т е л ь				п о г л о т и т е л ь			
110,2	110,0	+0,2	0,18	221,3	221,0	+0,3	0,14
110,4		+0,4	0,36	220,6		-0,4	0,18
109,8		-0,2	0,18	220,9		-0,1	0,04
110,5		+0,5	0,45	221,0		0	0
109,6		-0,4	0,36	221,4		+0,4	0,18
110,1		+0,1	0,09	220,8		-0,2	0,09
109,7		-0,3	0,27	220,9		-0,1	0,04

Из таблицы видно, что расхождения результатов находятся в пределах погрешностей измерений, следовательно погрешностью пробоподготовки в данном случае, можно пренебречь.

Ниже приводятся данные, характеризующие воспроизводимость и правильность результатов определения вольфрама и молибдена по разработанной методике анализа.

В таблице 3.4 представлены результаты воспроизводимости определения молибдена в Алмалыкских (35-40 % Mo) и Каджаранских (50 -55% Mo) молибденовых концентратах, полученные в ходе производственных испытаний методики при ее внедрении в ЦЛК Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов.

Таблица 3.4

Оценка воспроизводимости определения молибдена в его концентратах

Дата	Номер пробы и содержание, % масс. Мо				
	I	II	III	IV	V
1	2	3	4	5	6
29.03	35,4	36,4	—	52,5	56,0
30.0	35,3	36,2	—	52,0	56,2
31.03	35,5	36,4	43,3	—	56,5
4.04	35,0	36,5	43,5	52,3	56,4
5.04	35,0	—	43,4	52,0	56,3
6.04	35,2	36,0	43,1	52,4	56,1
7.04	35,1	36,3	43,2	52,2	56,5
8.04	35,3	36,3	43,3	52,4	56,3
11.04	35,0	36,5	43,0	52,5	56,1
12.04	35,3	36,1	43,2	52,1	-
13.04	35,2	36,2	43,4	52,5	56,2
14.04	35,3	36,4	43,6	52,3	56,0
18.04	35,4	36,0	43,0	52,0	56,3
19.04	35,1	36,1	43,3	52,2	56,5
20.04	35,3	36,3	43,5	52,0	56,2
21.04	35,0	36,0	43,0	52,1	56,0
22.04	35,5	36,5	43,2	52,5	56,5
25.04	35,4	36,2	43,4	52,2	56,3
26.04	35,1	36,0	43,1	52,0	56,1

За период опытной эксплуатации были проведены свыше 100 сопоставительных анализов гравиметрическим и рентгенорадиометрическим методами. Часть из этих данных приведены в таблице 3.5.

Из данных таблицы видно, что расхождения результатов гравиметрического и рентгенорадиометрического анализов, за исключением 4 случаев из 30, составляет до 0,60% отн.

Таблица 3.5

Результаты определения молибдена гравиметрическим и
рентгенорадиометрическими методами

NN пробы	Содерж. % масс		Расхождение		NN пробы	Содерж. % масс:		Расхождение	
	х/а	РР	% масс	%отн		х/а	РР	%масс	%отн
108 44	36,7 40,4	36,3 40,2	+0,4 +0,2	1,1 0,5	156 161	50,3 50,2	50,5 50,2	-0,2 0	0,4 0
237	34,6	34,6	0	0	453	50,3	50,2	+0,1	0,2
315	36,9	36,7	+0,2	0,5	165	50,0	50,3	-0,3	0,6
55	39,3	39,8	-0,5	1,3	166	53,2	53,0	+0,2	0,4
287 118	39,1 40,6	39,1 40,9	0 -0,3	0 0,7	558 81	52,2 50,0	53,0 50,4	+0,3 -0,4	0,6 0,8
181	43,2	43,5	-0,3	0,7	75	50,0	50,4	-0,4	0,8
183	34,5	34,3	+0,2	0,6	74	50,0	49,7	+0,3	0,6
270	36,9	36,8	+0,1	0,3	360	51,4	51,2	+0,2	0,4
252	39,3	39,6	-0,3	0,8	317	49,5	49,6	-0,1	0,2
179	43,1	43,6	-0,5	1,1	361	49,8	49,1	+0,7	1,4
382	34,8	34,9	-0,1	0,3	353	51,5	51,4	+0,1	0,2
256	39,6	39,8	-0,2	0,5	352	51,4	51,4	0	0
381	36,8	36,8	0	0	162	49,4	49,5	-0,1	0,2

Таким образом, если учесть, что погрешность гравиметрического определения молибдена в молибденовых концентратах по ГОСТ составляет 1,0% отн., а рентгенорадиометрического - 0,7% отн. (для P=0,95 по результатам исследования воспроизводимости), то все расхождения (за исключением 1,3% отн. и 1,4% отн.) не выходят за пределы погрешностей обоих методов и носят случайный характер.

В таблицах 3.6 и 3.7 представлены данные, характеризующие воспроизводимость результатов определения вольфрама в концентратах, воспроизводимость проверялась на протяжении месяца.

Таблица 3.6

Воспроизводимость результатов определения вольфрама в концентратах

Содержание вольфрама, % масс.					
Проба N 483			Проба N 107		
55,3	55,5	55,3	59,3	59,6	59,6
55,0	55,0	55,2	60,0	59,3	59,9
55,6	55,3	55,6	59,8	60,0	69,3
55,2	55,1	55,0	59,5	59,9	59,5
55,5	55,7	55,3	59,5	59,7	60,1
55,0	55,0	55,4	59,7	59,4	59,3
55,3	55,6	55,5	60,1	59,8	59,7
56,4	55,3	55,0	59,4	59,7	59,5
55,7	55,4	55,6	59,9	59,5	59,4
55,2	55,0	55,6	59,7	59,8	59,5
$\bar{C}_w = 55,3$			$\bar{C}_w = 59,6$		
$S_{n-1} = 0,23$			$S_{n-1} = 0,24$		

Таблица 3.7

Результаты определения вольфрама гравиметрическим и рентгенорадиометрическим методами

N пробы	Сод. % масс.		Расхождения		N пр.	Сод. % масс.		Расхождения.	
	х/а	PP	%масс.	%отн.		х/а	PP	%масс.	%отн.
68	52,7	52,3	+0,4	0,76	17	57,5	58,0	-0,5	0,85
131	53,1	52,5	+0,6	1,14	178	57,7	57,7	0	0
513	54,5	55,1	-0,6	1,09	701	58,2	57,7	+0,5	0,86
483	55,3	55,0	+0,3	0,54	391	58,8	58,7	+0,1	0,17
481	55,7	56,1	-0,4	0,72	713	58,9	59,1	-0,2	0,34
27	55,9	55,9	0	0	19	59,5	59,1	+0,4	0,67
315	56,2	56,0	+0,2	0,36	600	59,5	59,5	0	0
202	56,5	56,2	+0,3	0,53	107	59,6	59,3	+0,3	0,50
18	56,8	57,5	-0,7	1,22	153	60,3	60,1	+0,2	0,33
31	57,0	57,1	-0,1	0,18	700	60,7	61,3	-0,6	0,98

Погрешность гравиметрического определения вольфрама в вольфрамовых концентратах составляет 1% отн. (ГОСТ). Погрешность определения по данной методике, найденная по результатам воспроизводимости, не превышает 1% отн. (P=0,95).

Таким образом, правильность определения вольфрама и молибдена, соответственно в вольфрамовых и молибденовых концентратах, подтверждают результаты, полученные при испытаниях разработанной методики анализа.

Интересным подтверждением правильности определения содержания элементов, и вообще превосходством разработанного способа, является сравнение результатов анализа проб Монгольских и Алмалыкских молибденовых концентратов, выполненного японскими аналитиками фирмы Ригаку на многоканальном рентгеновском спектрометре методом фундаментальных параметров (приложение 4), и на описанном выше рентгенометрическом анализаторе способом с вспомогательным поглотителем. Данные анализа сопоставлялись с результатами ЦЛК УзКТЖМ (чье сырьё и анализировалось), полученными традиционными методами ГОСТа, табл. 3.7, 3.8.

Таблица 3.7

Результаты анализа Монгольского Мо-концентрата
(партия №4) различными способами

Элемент	Mo	Fe	Cu	Si	W	Re	As
Rigaku Япония	59,0	2,9	3,1	1,3	0,02	0,05	0,041
Хим. анализ УзКТЖМ	53,5	1,8	1,1	0,93	0,13	0,05	0,015
Предлагаемый способ РФА	52,8	2,0	1,2	-	0,11	0,03	-

Таблица 3.8

Результаты анализа Алмалыкского Мо-концентрата
(партия №134) различными способами

Элемент	Mo	Fe	Cu	Si	W	Re	As
Rigaku Япония	24,0	21,0	16,0	3,1	следы	0,041	0,064
Хим. анализ УзКТЖМ	20,9	13,96	11,8	-	0,19	0,067	0,062
Предлагаемый способ РФА	20,35	13,5	12,0	-	0,15	0,054	-

Длительность анализа концентратов по разработанной методике составляет 35-40 минут, а продолжительность определения вольфрама и молибдена в кеках, растворах и других продуктах переработки концентратов, осуществляемых по данной методике без разбавления анализируемых проб, составляет не более 10-15 минут.

Методики определения вольфрама и молибдена со вспомогательным поглотителем внедрены в производство Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов, Кировградского завода твердых сплавов и Скопинского гидрометаллургического завода.

По разделу 3.1 могут быть сделаны следующие выводы:

1. Экспериментально подтверждена возможность устранения влияния матричного эффекта на результаты рентгенорадиометрического анализа в широком диапазоне содержания определяемого элемента с помощью вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества, известной поверхностной плотности.

2. На основе проведенных исследований разработаны новые способы рентгенофлуоресцентного анализа [136,167].

3. На основе предложенных способов разработаны прецизионные методики экспресс - анализа продуктов сложного химического состава, характеризующиеся погрешностью определений элементов не более 1,0% отн. и созданы установки для их реализации.

4. Разработанные методики анализа и установки внедрены на предприятиях ПО "Союзтвердосплав".

3.2. Способы химической пробоподготовки

Химическая обработка анализируемых проб позволяет существенно повысить точность рентгенорадиометрического определения элементов в технологических продуктах с содержанием на уровне обнаружения метода.

Разработаны экспрессные способы приготовления образцов, основанные на концентрировании и выделении определяемого компонента в удобном виде для последующего рентгенорадиометрического анализа.

Благодаря химическим способам обработки проб расширены возможности рентгенорадиометрического метода, в частности, показана возможность определения различных соединений молибдена при их совместном присутствии в продуктах вскрытия молибденита.

Ниже описаны химико-рентгенорадиометрические методики анализа, предназначенные для осуществления оперативного контроля технологических процессов (104, 145-147).

3.2.1. Способ приготовления образцов обработкой растворов гидроксидами металлов

Важным показателем при осаждении искусственного шеелита является полнота извлечения вольфрама из щелочных вольфраматов, о которых судят по содержанию трехоксида вольфрама в растворах натриевой селитры, в так называемом маточнике. Если в маточнике концентрация вольфрама превышает 0,05 г/л (0,005% по массе) увеличивая избыток азотно-кислого кальция, доводят ее до уровня 0,05 г/л и направляют на слив.

Сливные растворы имеют щелочную среду (pH=8-10) и характеризуются следующим химическим составом:

Таблица 3.9

Элемент	Na	Ca	Si	As	P	Mo	W
Содержан. % масс.	18-20	7-9	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$

Для контроля этих растворов был разработан экспрессный способ подготовки образцов, включающий концентрирование вольфрамат-ионов с осаждением на гидроокиси металлов [150].

На рис.3.8 показана зависимость полноты соосаждения вольфрамат-ионов гидроксидами различных металлов от pH среды. Контроль качества соосаждения осуществляли с помощью радиоактивного индикатора вольфрам-187.

Из рисунка 3.8 видно, что в щелочной зоне (вплоть до pH 10) наибольшей сорбционной способностью обладает гидроксид свинца. При его использовании в качестве соосадителя отпала бы необходимость коррекции кислотности производственных растворов.

Принимая во внимание вышеизложенное, для соосаждения вольфрама из маточных растворов, был выбран гидроксид хлорного железа.

Интервал значений pH, в котором происходит практически полное соосаждение вольфрамат-ионов, в определенной степени зависит от количества вводимого железа.

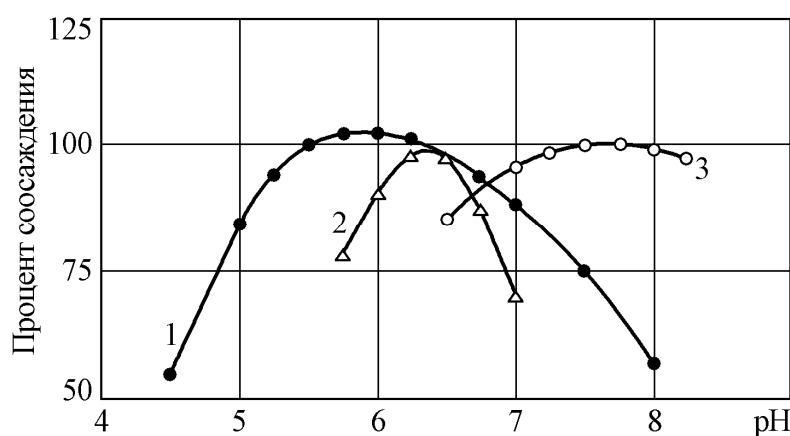


Рис. 3.8. Зависимость полноты соосаждения вольфрамат-ионов гидроксидами металлов pH среды: 1 – Fe(OH)₃; 2 – Al(OH)₃; 3 – Pb(OH)₂

Зависимость соосаждения вольфрамат-ионов от рН среды, показанные на рис.3.8, полученные при 5 - 25 кратном избытке соосодителя: в раствор маточника объемом 100 мл. вводили 25 мг осадителя в пересчете на металл.

Гидрооксид железа относится к числу труднофильтруемых осадков. В данном случае его выделение из водной фазы осложняется тем, что осадок должен быть локализован на ограниченной площади фильтра, что необходимо для последующего проведения рентгенорадиометрического анализа, поэтому отделение осадка от водной фазы производилось центрифугированием. Для этого к центрифуге фирмы "МОМ" (ВНР), был разработан и изготовлен специальный ротор с 4-мя горизонтально расположенными стаканами [104]. Конструкция ротора и стаканов показана на рис.3.9.

Вместимость каждого стакана составляла 150 см³. Конструктивно они были выполнены (в отличие от серийных) разборными и содержали фигурные мембраны из алюминиевой фольги, предназначенные для быстрого съема осадка.

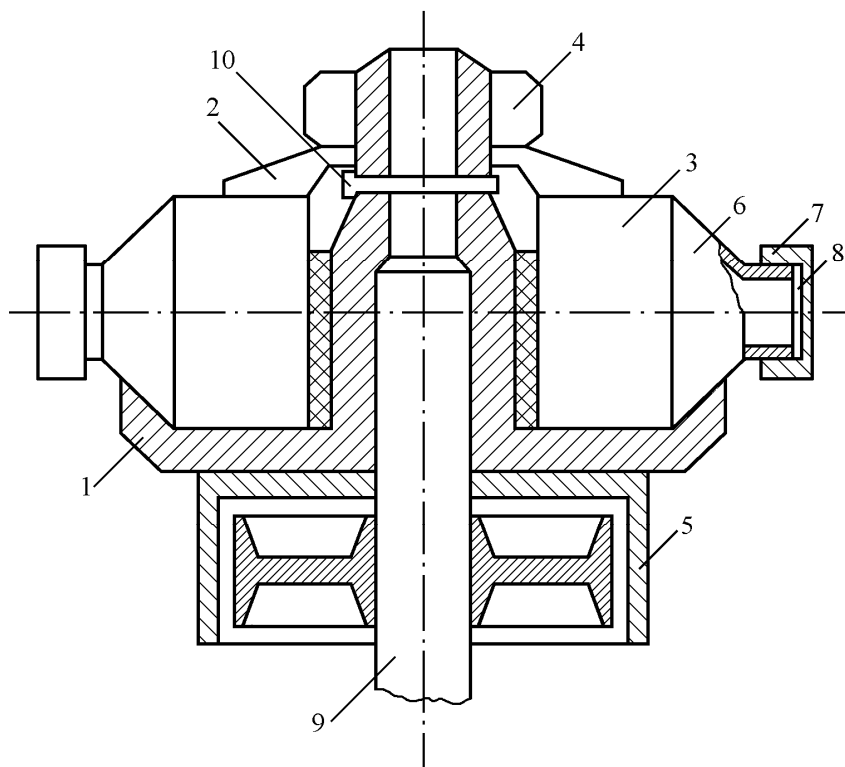


Рис. 3.9. Конструкция ротора центрифуги: 1 – основание; 2 – фланец крепления; 3 – стакан; 4 – гайка накидная; 5 – тормозной диск; 6 – горловина стакана; 7 – заглушка; 8 – съемная мембрана; 9 – вал двигателя; 10 – палец

Подготовку образцов проводят в следующей последовательности. Анализируемый раствор очищают от твёрдых взвесей вакуумным филь-

трованием. Соосаждение вольфрамат-ионов проводят из объема 100 мл, в него вводят 10 мл раствора хлорного железа (2,5 мг/мл по железу). Кислотность среды корректируют до pH 4,5-6,5 раствором соляной кислоты (1:1). Перемешиванием добиваются равномерного распределения частичек гидроксида по всему объему жидкости. Затем раствор помещают в разборный стакан центрифуги.

Осадок в процессе центрифугирования равномерно распределяется на определенном участке фигурной мембраны с площадью - 5 см². Вес влажного осадка с подложкой составляет около 200 мг при рабочем объеме раствора V=100 мл. Таким образом, в результате концентрирования проба обогащается примерно в 500 раз.

Время, необходимое для подготовки четырех образцов излучателей, не превышает 10:12 минут.

Идентичность приготовленных таким образом образцов проверяли по результатам сходимости измерений на рентгенорадиометрической установке, описанной в разделе 2.1.2. (источник гамма-излучения радиоизотоп селен-75). Проверку осуществляли следующим образом.

Были отобраны 2 партии производственных растворов, из которых готовили образцы для каждого очередного измерения. В качестве контрольного сигнала служила величина отношения интенсивностей характеристического излучения.

Интенсивности рентгеновского и рассеянного излучений составляли порядка 100-200 тыс. имп. и 250-300 тыс. имп. (за 60 сек) соответственно. Полученные результаты представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10

Результаты проверки образцов на идентичность изготовления

Аналитический сигнал, отн. ед.			
I партия		II партия	
0,420	0,417	0,600	0,602
0,425	0,427	0,595	0,597
0,419	0,421	0,605	0,587
0,417	0,415	0,597	0,603
0,415	0,412	0,602	0,597
0,420	0,420	0,599	0,598
0,417	0,416	0,596	0,604
0,42	0,425	0,600	0,600
0,415	0,413	0,595	0,603
0,413	0,421	0,603	0,600
N _i = 0,420, S _n = 0,0043		N _i = 0,599, S _n = 0,0040	

Из таблицы видно, что расхождение результатов измерений характеризуется относительным стандартным отклонением-0,85%, что в 2,5 раза превышает относительное изменение сигнала (0,32% отн.) за счет флуктуации интенсивностей характеристического рассеянного излучений. Следовательно, погрешность, вносимая на стадиях пробоподготовки, включая осаждение и формирование образца на центрифуге, составляет - 0,80% отн.

Данные, характеризующие зависимость аналитического сигнала от содержания вольфрама в сливных растворах (образцах) искусственного шеелита показаны в таблице 3.11.

Таблица 3.11

Зависимость аналитического сигнала от содержания вольфрама в сливных растворах (образцах)

Содерж. W, % по массе		Импульсы 10^3		
Исходный раствор	Образец	J_1	J_3	J_1/J_3
1,10	0,5	105,0	306,5	0,342
3,10	1,5	128,6	306,3	0,420
5,10	2,5	164,2	306,1	0,536
6,10	3,0	170,2	305,7	0,557
7,10	3,5	186,3	304,8	0,611

Из таблицы видно, что при изменении содержания вольфрама в растворах на $C=6 \cdot 10^{-3}$ % масс., величина аналитического сигнала меняется на $(J_1/J_3)=0,269$.

Тогда погрешность анализа на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ % масс. вольфрама для $P=0,95$ составляет $0,2 \cdot 10^{-3}$ % масс. W или - 4,0% отн. Оценку правильности определения вольфрама в растворах проводили методом добавок и сравнением результатов рентгенорадиометрического определения с данными фотокolorиметрического анализа. Значимых расхождений результатов не было обнаружено.

Разработанная методика анализа внедрена в производство Кировоградского завода твердых сплавов.

3.2.2. Подготовка проб к анализу с выщелачиванием определяемого элемента

При азотнокислом способе переработки молибденита важным параметром является степень его вскрытия. Оно осуществляется по реакции:

$$\text{MoS}_2 + 6\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}$$

В результате образуется пульпа, содержащая молибденовую кислоту (молибден окисленный) и частично неразложившийся молибденит (сульфид молибдена).

Доля окисленного молибдена в твердой фазе пульпы характеризует степень вскрытия молибденита.

Для определения доли окисленного молибдена в продуктах вскрытия применялся гравиметрический метод, основанный на осаждении молибдата свинца в присутствии ацетата натрия и уксусной кислоты [25]. продолжительность анализа по ГОСТ 2887-45 составляла 10-12 часов.

Сложность определения степени вскрытия молибденита рентгенорадиометрическим методом состояла в совместном присутствии в твердых остатках вскрытия сульфида молибдена - MoS_2 и молибденовой кислоты - H_2MoO_4 .

Подготовка пробы к рентгенорадиометрическому анализу заключалась в селективном выделении из твердых фазы пульпы окисленного молибдена выщелачиванием в растворе аммиака, а молибдена общего (окисленного сульфида молибдена) - растворением твердой фазы в смеси азотной и серной кислот.

Эти операции выполняют следующим образом. Пульпу, отобранную из реактора, обезвоживают вакуумным фильтрованием, осадок промывают водой. Две части влажного осадка (минуя стадию выслушивания до постоянного веса) уравнивают на аналитических весах (2-10 г) и помещают в термоустойчивые стаканы. В один из них заливают раствор аммиака (1:1), а в другой - смесь азотной и серной кислот (15мл HNO_3 +15мл H_2SO_4).

Выщелачиванием молибдена окисленного в растворе аммиака и молибдена общего в смеси кислот проводят при температуре - 100°C .

Время, необходимое для полного перехода молибдена окисленного в раствор при аммиачном выщелачивании, не превышает 10 – 12 минут /154/.

Кислотное выщелачивание ведут до прекращения выделения паров окислов азота и просветления раствора. Продолжительность его составляет - 45 минут.

Полученные растворы, аммиачный и кислый, отфильтровывают от твердых взвесей и доводят в мерных колбах до объема 100 мл.

На последующих этапах, задача определения степени вскрытия сводилась к нахождению массового содержания молибдена в полученных растворах.

Содержание молибдена в аммиачных и кислых растворах определяли на установке, описанной в разделе 3.1 с использованием источника гамма-излучения америций-241.

Анализ на настроенном приборе проводят в следующей последовательности. Измеряют интенсивность излучения К-серии молибдена в об-

разце при насыщенном слое, затем между образцом и детектором устанавливают поглотитель из анализируемого раствора и проводят регистрацию интенсивности излучения, возникающего в образце и проходящего через этот поглотитель (см. раздел 2.1.1). Величина этой интенсивности характеризует плотностные свойства анализируемых растворов (изменение эффективного атомного номера наполнителя – Z_n) и позволяет учесть его влияние на результаты измерений. Плотность аммиачных и кислых растворов зависит от условий выщелачивания и изменяется в пределах 1,05-1,15 г/см³ и 1,20-1,35 г/см³ соответственно.

Экспериментально найденное значение оптимальной поверхностной плотности для поглотителя, при котором наблюдается максимальная чувствительность к изменению плотности растворов, составило 1,5 г/см². Искомую концентрацию молибдена в аммиачном и кислом растворах находят по единой градуировочной зависимости, построенной в координатах J_i/J_3 и C_{Mo} (рис.3.10), а степень вскрытия молибденита рассчитывают по соотношению $\% \text{ вскр.} = [(C_{Mo})_{ок}/(C_{Mo})_{общ}] * 100\%$.

Интенсивности в каналах регистрации характеристического излучения молибдена и прошедшего через поглотитель излучения составляли порядка 200:300 тысяч импульсов за время набора равное 60 сек.

Погрешность определения молибдена ($P=0,95$) в кислых и аммиачных растворах в диапазоне 4-6% масс. Молибдена не превышала 1,0% отн., а погрешность определения % вскрытия составляла не более 1,5% отн., продолжительность не превышала 1,5-2 часа.

При проверке правильности определения степени вскрытия молибденита рентгенорадиометрическим методом, значимых расхождений результатов с данными гравиметрического анализа по ГОСТ 2887-45 не обнаружено.

Разработанная методика внедрена в производство Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов для оперативного контроля процесса азотнокислого вскрытия молибденитовых продуктов.

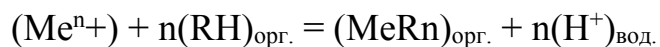
3.2.3.Способ подготовки образцов с экстракционным концентрированием элементов

Молибдатные растворы, получаемые при регенерации отходного сырья, содержат примеси посторонних металлов до 10 г/л.

Наличие примесей обуславливает потери молибдена на последующих стадиях переработки, поэтому молибдатные растворы подвергаются очистке от примесей тяжелых металлов сульфидным способом или путем переосаждения промежуточных солей молибдена. В результате этого их содержание в очищенных растворах не превышает 0,01-1,0 г/л.

Для определения металлов в очищенных растворах рентгенометрическим методом нами разработан способ экстракционного концентрирования металлов с помощью расплавов карбоновых кислот [15].

Экстракция металлов карбоновыми кислотами протекает по реакции [152]:



где: Me - n-валентный катион:

RH - карбоновая кислота.

В экстракционный ряд элементов, извлекаемых карбоновыми кислотами, входят /153/;

Bi Pb Zn Mn Ca

Fe V Ag Ni Mg

Sb Cu C Co Na

Экстракционное концентрирование металлов по разработанному способу осуществляют обработкой растворов расплавами многокарбоновых кислот с числом углеродных атомов C_{21} и выше (большая растворимость высших монокарбоновых кислот по сравнению с более низкими фракциями повышает экстракционную емкость применяемого экстрагента).

Обработку растворов проводят при температуре плавления экстрагента $t \geq 40^\circ C$, исходное значение pH водной фазы выбирают в зависимости от экстрагируемого металла [153].

Концентрирование металлов, входящих в экстракционный ряд монокарбоновых кислот, проводят в следующей последовательности.

Аликвотную часть раствора, содержащего определяемый металл или несколько металлов, помещают в термостатируемый сосуд, создают необходимые для экстракции металла (металлов) исходную кислотность, нагревают до температуры плавления экстрагента, добавляют навеску монокарбоновых кислот и экстрагируют. Соотношение органической и водной фаз выбирают от 1:5 до 1:100. В результате перехода металла в органическую фазу происходит его концентрирование соответственно в 5-100 раз, что вполне достаточно для осуществления рентгенометрического анализа.

Значение pH водной фазы и ее аликвотную часть выбирают в зависимости от экстрагируемого металла и его концентрации в исходном растворе. например, при содержании в исходном растворе 0,01 г/л Fe $1 \cdot 10^{-3}\%$ масс. и посторонних примесей (Mo, Cu, Ca, Mg и т.д.) 10 г/л, кислотность среды доводят до 4,0, а объем экстрагируемого раствора и количество экстрагента берут равным 300 мл и 3 г соответственно. При этих условиях посторонние примесные элементы не экстрагируются, а концентрация железа в экстрагенте составит порядка - 1 г/л (0,15 масс), что значительно превышает предел обнаружения бесдисперсионного рентгенометрического метода.

Экстрагент на основе монокарбоновых кислот фракции C₂₁-C₂₅ затвердевает и устойчив к температурным воздействиям до +40°C. Благодаря этому, образцы излучатели, приготовленные из экстрагента, пригодны для многократных измерений и длительного хранения.

На основе предложенного способа подготовки образцов излучателей были разработаны химико-рентгенорадиометрические методики определения молибдена, иттрия и железа в азотнокислых растворах.

Концентрирование иттрия (молибдена) из азотнокислых растворов и подготовку образцов производили следующим образом: 300мл азотнокислого раствора, содержащего итрий или молибден 0,1-0,6 г/л и 3-7 г/л посторонних примесей (Fe, Ti, Al и др.) помещают в экстракционный сосуд, доводят pH водной фазы аммиаком до 5,0 (при данных условиях примесные элементы не экстрагируются) и нагревают до температуры +60°C. Затем добавляют в раствор 3 г монокарбоновых кислот C₂₁ - C₂₅ (при >=60°C кислота плавится) и экстрагируют в течение 3 минут, после чего экстракционную смесь выливают в термостойкий стакан. При остывании до комнатной температуры (в течение 5-10 минут) происходит разделение органической фазы от водной. Застывший экстракт отделяют декантацией, промывают дисциллированной водой, удаляют влагу с его поверхности фильтровальной бумагой. Затем экстракт расплавляют в этом же стакане в полученный расплав сливают в формовочные кольца диаметром 25-30мм и высотой 5-10мм, предварительно установив их на гладкую стеклянную поверхность.

Содержания иттрия (молибдена) в приготовленных таким образом образцах составляет 10-60 г/л (1,0-6,0% масс) в зависимости от исходной концентрации растворов.

Концентрирование железа из азотнокислых растворов (маточник после осаждения тетрамолибдата) проводят из объема 300 мл при pH среды 4,0.

Измерения образцов, содержащих соответственно итрий и молибден производили на рентгенорадиометрическом анализаторе "Гагара" с источником излучения америций 241, а образцы с железом - на бескристальном рентгеновском квантометре "Краб".

Градуировочные зависимости для иттрия, молибдена и железа показаны на рисунках 3.11 и 3.12.

Разработанный экстракционный вариант рентгенорадиометрического анализа испытан на растворах молибденового производства Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов.

Относительное среднеквадратичное отклонение результатов определения молибдена в кислых маточниках после осаждения тетрамолибдата, найденное по четырем сериям, состоящим из 10 параллельных образцов, было в пределах 1,5-2,5%.

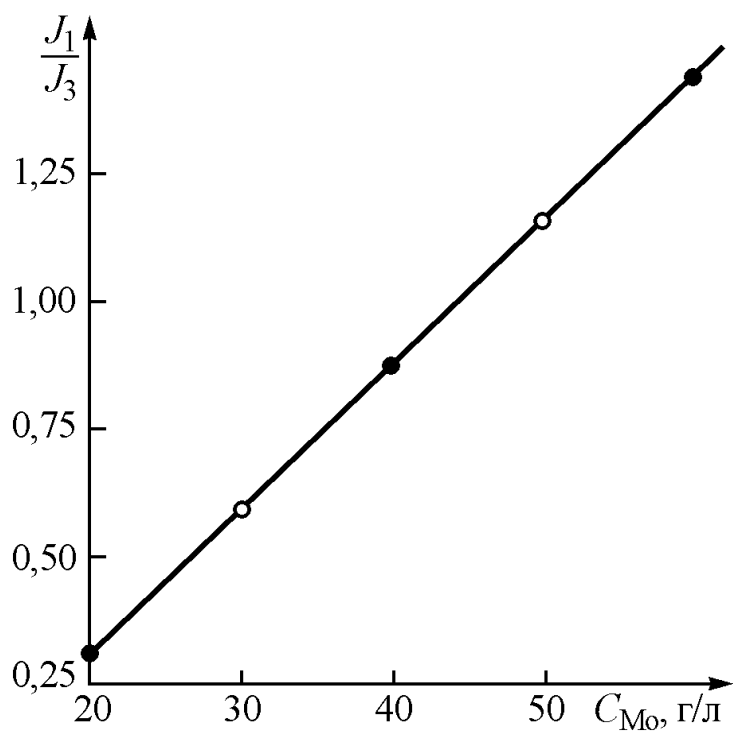


Рис. 3.10 Градуировочная зависимость для аммиачных и кислых молибденосодержащих растворов: \circ - щелочные растворы; \bullet -кислотные растворы

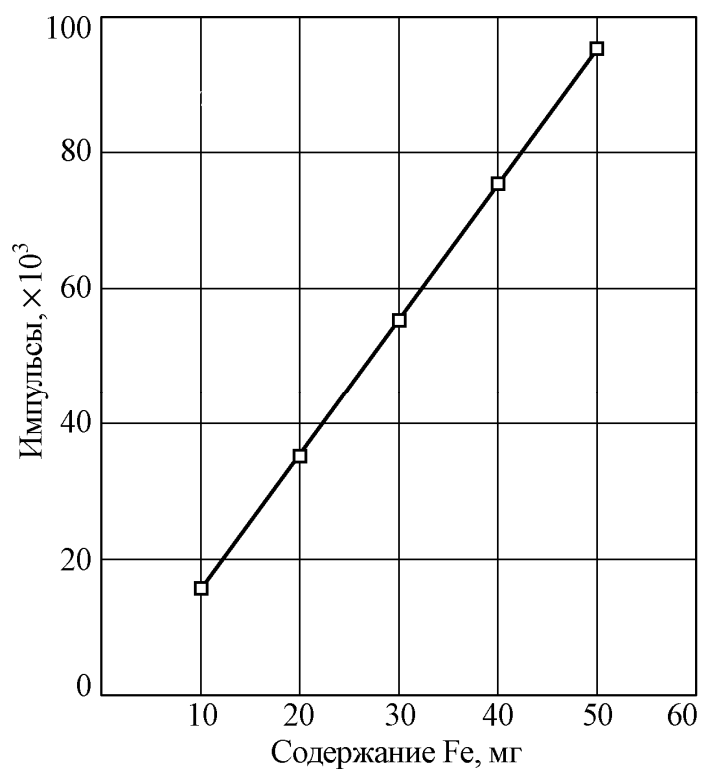


Рис. 3.11. Зависимость интенсивности излучения К-серии железа от его содержания в образце

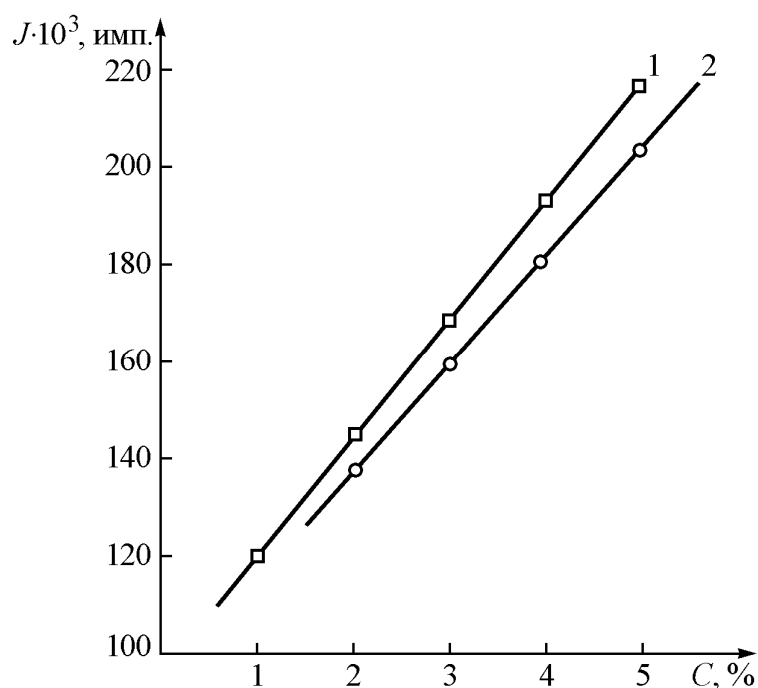


Рис. 3.12. Зависимость интенсивности излучения от содержания молибдена (1) и иттрия (2) в образце

Данные, характеризующие правильность определения молибдена в кислых маточниках, были получены методом добавок на производственных растворах в условиях, описанных в табл.3.13.

Таблица 3.13

Проверка правильности определения молибдена рентгенорадиометрическим методом.

Объем исходного раствора - 1000 мл				
Исход. концен. Мо, г/л 10^{-2}	Введено Мо, г 10^{-2}	Расчет Мо, г/л 10^{-2}	Эксперимент. Мо, г/л 10^{-2}	Найдено Мо, г 10^{-2}
15	20	35	$32,5 \pm 0,7$	20,2
	30	45	$44,5 \pm 0,9$	29,5
	50	65	$66,1 \pm 1,3$	51,1
20	20	40	$40,5 \pm 0,8$	20,5
	30	50	$49,3 \pm 1,0$	29,3
	50	70	$70,7 \pm 1,4$	50,7
40	20	60	$59,3 \pm 1,2$	19,3
	30	70	$71,2 \pm 1,4$	31,2
	50	90	$91,0 \pm 1,8$	51,0
60	20	80	$80,3 \pm 1,6$	20,3
	30	90	$89,6 \pm 1,8$	29,6
	50	110	$111,4 \pm 2,2$	51,4

Время подготовки одной пробы к измерению не превышает 20-25 минут, а общая продолжительность анализа составляет 30 минут.

Методика определения молибдена в кислых маточниках внедрена в производство УзКТЖМ.

3.2.4. Определение элементов в ионитах

В технологии вольфрама и молибдена широкое распространение получают абсорбционные методы, основанные на использовании ионитов.

Путем ионного обмена осуществляют извлечение полезных компонентов на различных стадиях переработки сырья, очистку солей от посторонних примесей, получение технически чистых соединений вольфрама и молибдена.

В связи с этим в задачу аналитического контроля этих производств входит определение элементов в ионитах.

Иониты являются типичными представителями гетерогенных по химическому составу систем и основная трудность определения элементов в ионитах заключалась в неоднородном распределении последних в объеме анализируемой пробы.

Иногда, влияние химической неоднородности снижают увеличением массы анализируемого вещества, уменьшением размера его частиц и т.д.[139-141]. В большинстве своем, эти способы малоэффективны или весьма трудоемки. Поэтому количественное определение элементов непосредственно в ионитах обычно не проводят.

В плане экспрессного определения компонентов в ионитах заслуживает внимания способ и устройство для анализа железорудных смесей рентгеноспектральным методом. (Рис.3.13 а) [142].

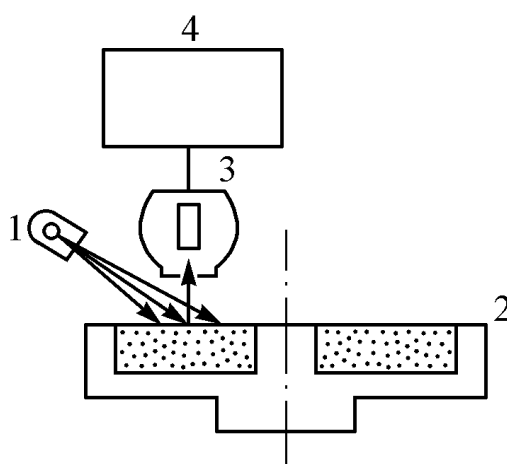


Рис. 3.13. Геометрия сыпучих материалов, неоднородных по химическому составу:
1 – источник излучения; 2 – кювета с анализируемой пробой; 3 – детектор излучения;
4 – спектрометрическое устройство

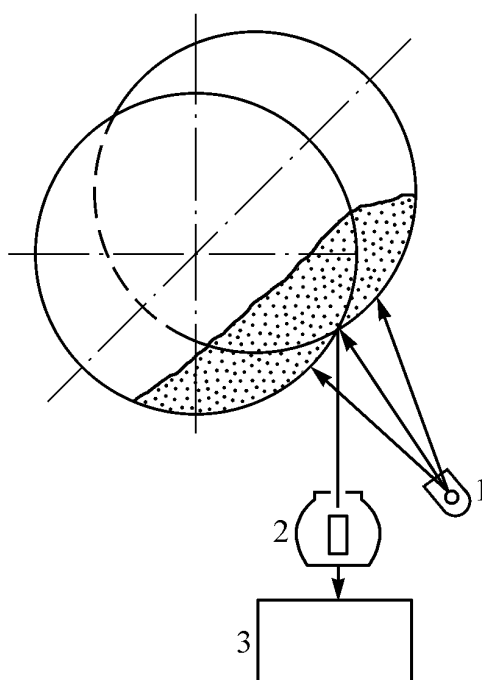


Рис. 3.14. Устройство для рентгенорадиометрического анализа ионитов

Устройство содержит источник ионизирующего излучения (1), измерительную кювету (2), выполненную в виде диска с кольцевым пазом для анализируемого материала и детектор излучения (3) со счетно-аналитическим комплексом (4).

При анализе исследуемый материал помещают в кольцевой паз диска и уплотняют. Затем в процессе вращения диска проводят регистрацию флуоресцентного излучения, возникающего при взаимодействии первичного излучения с веществом пробы.

Данный способ позволяет в определенной степени уменьшить погрешность анализа материалов, гетерогенных по химическому составу, так как получаемая информация при измерениях является усредненной по "объему" пробы, находящейся в кольцевом пазе.

Основным недостатком описанного способа является все же невысокая точность анализа. Невысокая точность обусловлена тем, что в анализе участвует в основном только поверхностный слой образца, в котором распределение элементов, вследствие химической неоднородности пробы, может быть иным, чем в остальной массе образца.

Данный способ дает достаточно объективную характеристику о химическом составе образца лишь в случае "тонких" слоев [143]. Однако, при "тонких" слоях поверхностная плотность d образца обычно $\ll 1$ г/см², поэтому масса пробы, отобранная для анализа, в этом случае будет малопредставительной. К тому же, в геометрии "тонкого" слоя, возрастает погрешность анализа, ввиду ухудшения коэффициента чувствительности рентгенорадиометрического метода [144].

Было разработано устройство для рентгенорадиометрического анализа ионитов, аналогичное рассмотренному выше, но с улучшенной правильностью измерений.

Устройство и геометрия измерения схематически показаны на рисунке 3.13(б).

Устройство содержит источник ионизирующего излучения (1), детектор (2), амплитудный анализатор импульсов (3) и измерительную кювету (4) из тонкого оргстекла.

Измерительная кювета выполнена в виде цилиндра с осью вращения перпендикулярной к направлению силы тяжести. Внутренняя её полость имеет перегородки для устранения возможной сегрегации ионообменных смол по фракциям крупности. Они выполнены из оргстекла толщиной 0,5 мм и снабжены отверстиями диаметром 6-8 мм, через которые анализируемые смолы хаотичным образом сбрасываются в соединение полости при вращении кюветы.

Измерительная кювета имела следующие размеры: толщина стенки 0,5-1,0 мм, диаметр 105 мм и высота 65 мм. Возбуждение и отбор флуоресцентного излучения осуществлялся непосредственно через стенки кюветы.

При измерениях анализируемых проб материал засыпают в кювету без уплотнения. Необходимая для анализа масса пробы определяется слоем "насыщения" для отраженного и возникающего в ней вторичного рентгеновского излучений ($1/3$ объема кюветы).

Регистрацию характеристического излучения определяемого элемента производят в процессе вращения кюветы. При этом находящийся в кювете материал непрерывно пересыпаясь перемешивается, занимая определенное положение в объеме кюветы, в котором происходит облучение пробы и отбор флуоресцентного излучения, т.е. информация об аналитическом параметре в этом способе снимается от непрерывного пересыпающегося объема пробы, который формируется в кювете в процессе ее вращения.

Таким образом, за время измерения вся масса анализируемого вещества многократно проходит через зону отбора флуоресцентного излучения.

Следовательно, при анализе по разработанному способу, усреднение результатов измерений по объему происходит полнее, за счет дополнительного фактора - непрерывного перемешивания материала в процессе измерения, т.е. результаты анализа вещества, гетерогенных по химическому составу, будут более достоверными.

Оценку воспроизводимости результатов измерений разработанным способом производили на смоле типа ВП-14П, полученной разбавлением исходной смолы, содержащей - 40% вольфрама, пустой смолой того же типа в соотношении 1:8. Это было сделано с целью получения заведомо неоднородных по химическому составу проб.

Возбуждение и регистрацию интенсивности характеристического излучения К-серии вольфрама, осуществляли гамма-излучением радионуклида кобальт-57, активностью 20 мКи и сцинтилляционным спектрометром RFT 20046, при времени набора импульсов 100 сек.

Измерения проводили в двух различных режимах с переупаковкой новой порции смолы после каждого замера:

- режим "динамика": заполнение кюветы исследуемым веществом до 1/3 объема, материал пробы при измерениях пересыпается;
- режим "статика": заполнение кюветы до полного объема, материал пробы при измерениях не пересыпается.

Полученные данные представлены в таблице 3.14.

Обработка результатов измерений в "динамике" и "статике" показала соответственно следующие значения относительного среднеквадратичного отклонения: 0,5% и 6,0%.

Таблица 3.14

Воспроизводимость результатов измерений

"динамика"				"статика "			
импульсы 10 ³							
69,5	69,9	69,9	69,7	68,2	72,9	67,8	73,2
69,8	69,7	70,1	69,5	62,7	74,7	78,1	74,8
70,5	69,4	70,0	69,7	66,1	74,2	70,8	69,0
69,1	69,2	70,0	70,2	74,2	71,2	76,4	69,2
70,0	70,0	69,8	69,8	79,9	70,3	70,9	69,0

Таким образом, в "статике" результаты измерений существенно зависят от характера распределения определяемого компонента в объеме пробы, в то время как в "динамике" такая неоднородность практического влияния не оказывает, что свидетельствует о хорошем усреднении измеряемого параметра по объему анализируемой пробы.

Для построения градуировочной зависимости были использованы эталонные пробы смол, которые готовили в специальных условиях с применением меченых соединений вольфрама-187 и молибдена-99. С помощью радиоактивных индикаторов осуществляли контроль сорбции вольфрама и молибдена из соответствующих растворов и рассчитывали их концентрации в эталонах, что гарантировало в дальнейшем правильность результатов рентгенорадиометрического анализа ионитов.

Погрешность определения вольфрама и молибдена в ионитах в диапазоне 1-15% масс. составила 1% отн., а продолжительность анализа не более 10-15 минут. Методика определения вольфрама и молибдена в ионитах внедрена на УзКТЖМ .

3.2.5. Способ изготовления стандартных образцов и поглотителей для РФА с помощью фильтров АФА-ХА

При малых количествах анализируемого вещества, (см. гл.2), возникает проблема изготовления однородных по объёму образцов, что обусловлено неравномерным распределением вещества пробы на используемой подложке, вследствие сорбционной природы взаимодействия растворённого вещества и материала подложки. В результате наблюдается низкая воспроизводимость и точность анализа.

Данная проблема была успешно решена использованием для подложки особым образом обработанного фильтра АФА-ХА. Обычные фильтры АФА-ХА представляют собой слой ультратонких волокон из полимера не поглощающих растворы. Изготовление из них образцов для РФА осуществляется следующим образом. Фильтр зажимают в специальный держатель из двух плексигласовых колец, зазор между кольцами равен толщине фильтра. Держатель с фильтром устанавливается на колбу Бунзена. После нанесения на такой фильтр 30 мл 1-3% раствора полиакриламида и удаления с помощью вакуумного насоса избытка влаги, фильтр высушивается под лампой до постоянной массы (10-15 мин.).

Анализируемое вещество растворяется в кислотах с последующим разбавлением до нужной концентрации дистиллированной водой. Затем определённое количество раствора наносится на подготовленный фильтр, обезвоживается и высушивается. В результате на фильтре получают тонкую плёнку с равномерно нанесённым веществом. В табл. 3.15 на примере стандартных образцов из свинца, показано изменение интенсивности характеристической линии свинца (L_п-серия) в зависимости от концентрации раствора, типа подложки и типа растворителя.

Таблица 3.15
Зависимость интенсивности от концентрации раствора,
типа подложки и типа растворителя

Конц. р-ра г/л	Колич. свинца мг	Интенсивность имп.		Растворитель	Колич. свинца мг	Интенсивность имп.	
		Фильтр АФА-ХА	Обычн. фильтр			Фильтр АФА-ХА	Обычн. фильтр
1	0,5	4390	1600	HNO ₃	0,1	1450	1320
5	0,5	4450	4400	HCl	0,1	1480	1780
10	0,5	4400	5000	HClO ₄	0,1	1430	1660
20	0,5	4410	6400	H ₂ SO ₄	0,1	1470	1680

Как видно из таблицы величина интенсивности на излучателях с подложкой из обычной фильтровальной бумаги сильно зависит от концентрации раствора и типа растворителя. Значение систематической погреш-

ности превышает 70% отн. На образцах же приготовленных предлагаемым способом, таких изменений не наблюдается, максимальная общая погрешность не превышает 5% отн.

В табл. 3.16. приведены данные характеризующие воспроизводимость результатов анализа на стандартных образцах по предлагаемому способу.

Результаты экспериментальных исследований показывают, что точность и воспроизводимость результатов анализа на стандартных образцах, получаемых по предлагаемому способу, улучшается в несколько раз, кроме того, стандартные образцы изготовленные по предлагаемому способу, имеют длительный срок хранения. Они не разрушаются под воздействием рентгеновского или гамма излучения, структура их поверхности остается постоянной на протяжении, по крайней мере, 2-х лет. Разработанный способ защищён патентом [147].

Таблица 3.16

Результаты анализа на стандартных образцах полученных по предлагаемому способу.

Определяемый элемент	Среднее квадратическое отклонение			
	0,01 мг	0,05 мг	0,05 мг	1,0 мг
Fe	0,030	0,023	0,010	0,010
Mo	0,020	0,015	0,010	0,070
W	0,033	0,025	0,018	0,015
Pb	0,035	0,027	0,019	0,018

На основе данного способа, были разработаны методики изготовления стандартных образцов и вспомогательных поглотителей для предлагаемого метода РФА.. Методики внедрены в производство УзКТЖМ.

3.3. Контроль технологических продуктов с использованием поглощения и рассеяния излучений

Главными преимуществами методов, основанных на поглощении и рассеянии гамма- и бета излучения, являются экспрессность, простота и возможность осуществления анализа с использованием несложной аппаратуры.

Благодаря этим качествам, они представляют несомненный интерес в плане оперативного контроля технологических продуктов. Однако широкое их применение в настоящее время ограничивается невысокой точностью анализа. Были разработаны методики определения элементов товарной продукции методом обратного рассеяния бета частиц с погрешностью,

не превышающей +0,5%-1,0% отн, что позволило успешно решить задачу экспрессного входного контроля.

Гамма-абсорбционный метод был применен для осуществления автоматического контроля процесса осаждения искусственного шеелита.

3.3.1. Определение кобальта в его технической окиси и рения в шихте МР-47 методом обратного рассеяния бета-частиц

Техническая окись кобальта широко применяется при производстве твердых сплавов на основе вольфрама, а шихта МР-47 является полуфабрикатом сплава молибдена с рением.

Химический состав этих промпродуктов приведен в таблице 3.17.

При выборе метода для определения кобальта и рения в этих продуктах, предпочтение было отдано методу обратного рассеяния бета-частиц.

Таблица 3.17

Химический состав технической окиси кобальта и молибденрениевой шихте МР-47

Техническая окись кобальта		Шихта МР-47	
Элемент	Содержание %	Элемент	Содержание %
Co	70-75	Mo	54,83-49,64
Ni	0,1-0,2	Re	45-50
Fe	0,01-0,02	W	0,1-0,2
Mn	0,01-0,02	Mg	0,001-0,005
Ca	0,01-0,02	Fe	0,02-0,05
Na	0,005-0,01	Al	0,0005-0,001
O	остальное	Ca	до 0,001
		Cu	0,02-0,05
		Zn	0,03-0,05

Такой выбор обусловлен тем, что указанный метод, в отличие от других инструментальных методов анализа, обладает более выраженной линейной зависимостью аналитического сигнала от концентрации определяемого элемента, особенно в области высоких содержаний. Последнее позволяет проводить экспрессный анализ "богатых" проб разбавления, что весьма упрощает проведение анализа порошковых материалов.

Отметим, что техническая окись кобальта и шихта МР-47 является товарными полуфабрикатами, поэтому к точности анализа предъявляются высокие требования. Так, например, по ГОСТ-18671-73 допустимое расхождение между результатами определения кобальта при его содержании в технической окиси 70-75% масс., составляет 0,6% масс.

В связи с этим задача состояла, прежде всего, в установлении возможности определения кобальта и рения методом обратного рассеяния бета-частиц в соответствии с требованиями ГОСТов по точности.

Исследование оптимальных условий анализа. Согласно исходной формулы (2), учитывая, что $Z_{эфф}=(C_a Z_a + C_n Z_n)^n$ и $C_n=1-C_a$, находится выражение для чувствительности метода:

$$dJ_p/dC_a = qJ_{пад} n [C_a(Z_a - Z_n) + Z_n]^{n-1} (Z_a - Z_n) \quad (3.1)$$

учитывая, что:

$$J_{пад} = J_p / (qZ_{эфф}^n) = J_p / [q(C_a(Z_a - Z_n) + Z_n)^n]$$

имеем:

$$dJ_p/dC_a = [nJ_p(Z_a - Z_n)] / [C_a(Z_a - Z_n) + Z_n] \quad (3.2)$$

На практике удобней оперировать относительными значениями коэффициента чувствительности:

$$dJ_p/(dC_a J_p) = n(Z_a - Z_n) / [C_a(Z_a - Z_n) + Z_n] \quad (3.3)$$

После несложных преобразований соотношение (3.3) запишется в виде:

$$dJ_p/(dC_a J_p) = n / [C_a + 1 / ((Z_a/Z_n) - 1)] \quad (3.4)$$

С помощью этой формулы и данных таблицы 3.18 можно оценить ожидаемые значения чувствительностей определения кобальта в технической окиси и рения в шихте МР-47.

Таблица 3.18

Значения Z_a , Z_n и Z_n для анализируемых продуктов

Промпродукт	Определ. элемент	Ca дол. ед.	Z_a	Z_n	Z_n
Технич. окись	Co	0,72	19,57	2,2	0,025
Шихта МР-47	Re	0,47	35,62	22,1	0,07

Рассчитанные по формуле (3.4) значения коэффициентов чувствительностей для различных "n" приведены в таблице 3.19.

Значение коэффициентов чувствительности определения
Co в технической окиси и Re в шихте МР-47

Элемент	Значения коэффициентов чувствительности			
	n = 0,5	n = 0,75	n = 1,0	n = 1,25
Кобальт	0,59	0,88	1,18	1,47
Рений	0,24	0,35	0,47	0,59

Рассмотрим теперь, какое влияние на результаты определения кобальта и рения в указанных промпродуктах, может оказать изменение эффективного атомного номера наполнителя на величину погрешности.

Относительная погрешность анализа, за счет изменения эффективного атомного номера наполнителя, описывается следующим выражением /82/.

$$\delta = [C_n/C_a * dZ_n / (Z_a - Z_n)] 100\% \quad (3.5)$$

Ожидаемая погрешность определения кобальта и рения, найденная согласно этой формулы, составила +0,04% отн. (0,03% Co) и +0,7% отн. (0,35% Re) соответственно.

Малая погрешность, обусловленная изменением вещественного состава наполнителей, позволяет считать выбор метода обратного рассеяния бета-частиц обоснованным.

Кроме валового химического состава проб, вклад в полную ошибку анализа вносят погрешности, обусловленные статистическим характером распада радиоактивных ядер, нестабильностью режимов работы аппаратуры, а также весомый вклад вносят погрешности, связанные с качеством приготовленных образцов.

Перечисленные составляющие общей погрешности могут быть снижены до возможного минимума соответствующим подбором условий анализа, применением рациональных способов препарирования и измерения образцов.

Подбор оптимальных условий производился экспериментально. В качестве проб были использованы техническая окись кобальта Уфалейского и Березниковского заводов и шихта МР-47 производства Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов.

Измерения проводились на установке, блок-схема которой показана на рис.3.14.

Анализируемый порошок, запрессованный в измерительную обойму -1, устанавливали на специальное основание -2. Источники бета излучения БИС-2М -3 в защитных контейнерах -4 из оргстекла смонтированы были таким образом, чтобы коллимированный поток бета-частиц попадал преимущественно в центр образца. Интенсивность рассеянных от образца бе-

та-частиц регистрировали сцинтилляционным детектором -5 и пересчетным устройством ПП-9 -6, отличающегося от других аналогичных устройств высоким быстродействием.

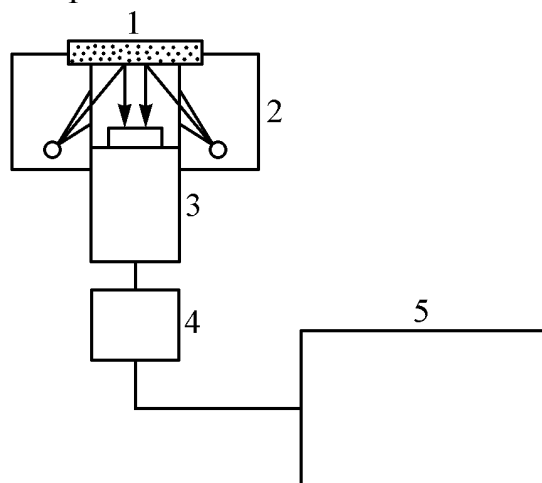


Рис. 3.15. Схема экспериментальной установки: 1 – образец; 2 – защитный контейнер с радиоизотопами БИС-М; 3 – сцинтилляционный дискриминатор; 4 – интегральный дискриминатор; 5 – пересчетный прибор

Пробоподготовка включала следующие операции: навеску из исследуемого порошка (50г) равномерно распределяли в объеме прессформы, сочлененной с измерительной обоймой (диаметром 60 мм), затем уплотнением на прессе добивались получения брикетов с ровной и гладкой поверхностью, упакованных в обоймы.

На рисунке 3.15 показаны относительные изменения интенсивности обратно рассеянных бета-частиц от усилия прессования образцов.

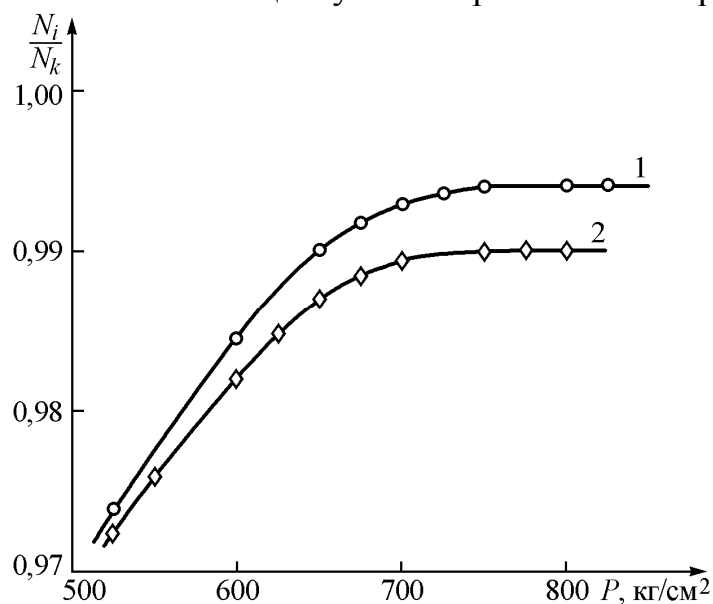


Рис. 3.16. Относительные изменения интенсивности обратно рассеянных β -частиц от уплотнения образцов: 1 – шихта МР-47; 2 – техническая окись кобальта

По оси ординат отложены отношения интенсивностей излучения, зарегистрированных от образца и контрольного рассеивателя, а по оси абсцисс - усилие прессования в кг/см².

Из рисунка видно, что интенсивность обратно рассеянных бета-частиц на участке до $P < 750$ кг/см² заметно возрастает с увеличением давления, затем зависимость эта плавно выполаживается и при $P \geq 750$ кг/см² интенсивность бета-частиц практически не зависит от усилия прессования образцов. По этим зависимостям были определены оптимальные условия прессования для порошков окиси кобальта и МР-47.

Многочисленные измерения образцов, изготовленных при оптимальных условиях прессования, показали наличие в них участков с микроабсорбционными неоднородностями, (площадь образца составляла $S = 28$ см²). Так, например, разница в показаниях, в зависимости от его положения при измерениях, составляла в отдельных случаях до 1,0% отн. при наборе $7 \cdot 10^6$ импульсов, что примерно на порядок превышает возможный разброс за счет статистической флуктуации измеряемого потока.

В связи с этим, с целью уменьшения влияния неоднородности в образцах на результаты измерения, в конструкцию измерительной головки был внесен дополнительный узел, предназначенный для сканирования образца со скоростью - 20-30 об/мин при измерениях.

Результаты измерения с вращением и без вращения образца приведены в таблице 3.20.

Из таблицы видно, что при сканировании образца, разброс результатов не превышает случайную погрешность, обусловленную флуктуацией измеряемого потока, что указывает на хорошее усреднение сигнала, снимаемого с поверхности образца площадью - 28 см².

Таблица 3.20

Результаты РФА при различных режимах измерения образцов

Импульсы 10^3					
с вращением			без вращения		
7692	7603	7597	7600	7605	7592
7604	7596	7596	7570	7595	7609
7597	7601	7602	7620	7615	7580
7502	7605	7595	7650	7602	7603
7595	7596	7600	7590	7571	7596
7600	7603	7604	7615	7620	7614
7605	7594	7597	7630	7651	7605
7601	7601	7598	7590	7588	7610
7598	7603	7600	7610	7514	7595
7596	7600	7595	7580	7631	7615
$\bar{N} = 7599; S_n = 4$			$\bar{N} = 7602; S_n = 26$		

Таким образом сканирование позволило практически полностью устранить влияние неоднородности на результаты, поэтому в дальнейшем все измерения проводили с вращением образца.

На рисунке 3.16 показаны градуировочные зависимости числа зарегистрированных бета-частиц от содержания кобальта и шихте МР-47.

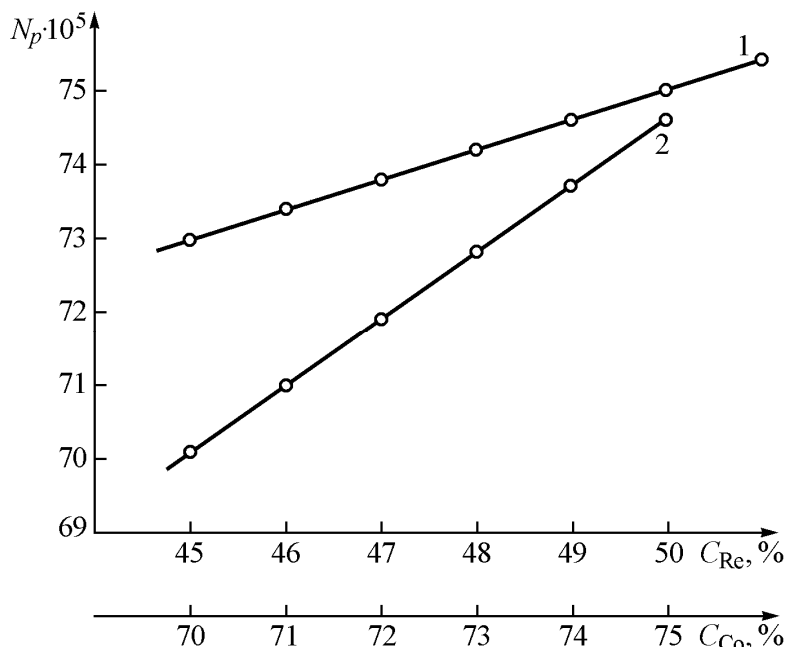


Рис. 3.17. Зависимость числа обратнo рассеянных бета-частиц от содержания рения и кобальта: 1 – шихта МР-47; 2 – техническая окись кобальта

Из этого рисунка видно, что относительная чувствительность ((dN/N_pdC)100%) для кобальта и рения составляет - 0,8 и 0,6 соответственно, что находится в согласии с расчетными данными, приведенными в таблице 19 (для кобальта при n=0,75, для рения - n=1,25).

Выше отмечалось, что величина стандартного отклонения результатов при наборе $7,6 \cdot 10^6$ импульсов составляет $4,0 \cdot 10^3$ имп., следовательно возможное расхождение отдельных результатов с доверительной вероятностью 0,95 составляет $R=8 \cdot 10^3$ имп. Тогда с учетом коэффициента чувствительности, можно считать, что погрешность определения кобальта и рения составит $\pm 0,15\%$ масс. и $\pm 0,2\%$ масс. соответственно.

Результаты, полученные на экспериментальном макете установки, в дальнейшем были уточнены производственными испытаниями при внедрении методики в ЦЛК УзКТЖМ.

Описание установки. Для испытания и реализации методик определения кобальта и рения в технологических продуктах была разработана и создана установка, предназначенная для работы в условиях производства.

Конструктивно она состояла из измерительной головки и регистрирующей аппаратуры.

Регистрирующая часть установки была укомплектована из серийно выпускаемой аппаратуры: измерение числа импульсов производится частотомером ЧЗ-32, в качестве источника питания ФЭУ использован блок БВ-2.

Конструкция измерительной головки показана на рис.3.17. Она состоит из стального кожуха [1] с верхним [12] и нижним [11] основаниями. В верхней части установлен цилиндрический блок из оргстекла [4]. По вертикальной оси этого блока высверлено отверстие диаметром 40мм. Рядом с отверстием устанавливается образец [7], помещенный на шарнирную каретку [5]. В нижней части блока расположен датчик [10] с кристаллом БГ [9]. Радиоактивные источники [3] в изотоподержателях [8] установлены в гнездах под углом 120° друг другу. Между блоком из оргстекла и стальным кожухом помещен слой листового свинца [2] для обеспечения нормальной радиационной дозы на поверхности измерительной головки. Для этой же цели служит защитный экран [6].

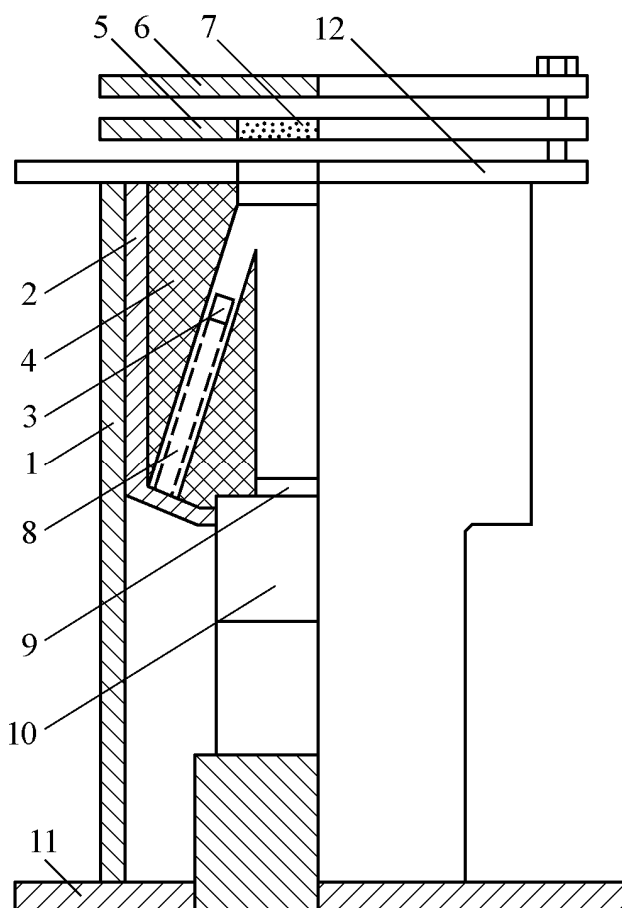


Рис. 3.18. Конструкция датчика для анализа методом обратного рассеяния β -частиц:
 1 – стальной кожух; 2 – листовой свинец; 3 – р/а источник БИС-М (3 шт.); 4 – блок из оргстекла; 5 – подвижная линейка для образца;
 6 – защитный экран; 7 – образец; 8 – изотоподержатель; 9 – сцинтиллятор БГ;
 10 – детектор излучения; 11 – нижнее основание; 12 – верхнее основание

Конструкцией измерительной головки предусмотрена возможность одновременного использования от 3-х до 6-ти источников типа БИС-М. Угол падения бета-частиц к поверхности образца составляет 70, а угол между направлениями отбора бета-частиц и поверхностью пробы выдержан близким к 90°. В качестве детектора бета-частиц выбран сцинтиллятор БГ с фотоумножителем ФЗУ-13.

Кроме измерительной головки и регистрирующей аппаратуры в комплект установки входят: обоймы для запрессовки проб, прессформа, технические весы типа Т-1 и лабораторный пресс с усилием до Р=20 тс.

Результаты испытания методики. Оценка воспроизводимости результатов определения кобальта и рения на созданной установке проводилась в течение месяца. Полученные данные приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.21

Воспроизводимость результатов определения кобальта и рения.

Содержание, % масс.					
Техническая окись			шихта МР-47		
73,39	73,45	73,37	47,51	47,75	47,50
73,51	73,32	73,49	47,73	47,23	47,62
73,70	73,69	73,65	47,35	47,65	47,73
73,55	73,51	73,63	47,32	47,71	47,30
73,52	73,60	73,42	47,65	47,63	47,65
73,44	73,30	73,44	47,70	47,33	47,70
73,60	73,57	73,57	47,69	47,33	47,66
73,75	73,72	73,72	47,28	47,71	47,21
73,30	73,31	73,31	47,77	47,63	47,75
73,47	73,45	73,42	—	47,51	47,50
С = 73,52; S _{n-1} = 0,14			С = 47,56; S _{n-1} = 0,18		

Таким образом, суммарная случайная погрешность (включая пробоподготовку) определения кобальта в его технической окиси и рения в шихте МР-47 с доверительной вероятностью 0,95 составляет ± 0,3% масс. Со и ± 0,4% масс. Re, т.е. 0,4% и 0,8% отн. соответственно.

Правильность определения кобальта и рения по разработанной методике устанавливали сравнением полученных результатов с данными химического анализа (ГОСТ 741.0-80-6). Данные приведены в таблице 3.22.

Таблица 3.22

Правильность определения кобальта и рения по разработанной методике

Содержание кобальта, % масс			Содержание рения, % масс		
хим. анализ	РР анализ	Расхожд.	хим. анализ	РР анализ	Расхожд.
73,52±0,59	73,35±0,29	+0,17	47,73±0,48	47,50±0,38	+0,23
74,35±0,59	74,62±0,30	+0,27	45,28±0,45	45,75±0,37	-0,47
71,57±0,57	71,50±0,29	+0,07	44,57±0,45	44,57±0,36	0
72,94±0,58	72,94±0,29	0	48,34±0,48	48,48±0,39	-0,15
73,43±0,59	73,87±0,30	-0,44	49,76±0,50	50,29±0,40	-0,53
71,00±0,57	71,31±0,28	-0,31	47,69±0,48	47,35±0,38	+0,34
74,15±0,59	71,32±0,28	-0,17	47,30±0,47	47,12±0,38	+0,18
73,60±0,59	73,51±0,29	+0,09	47,58±0,48	47,69±0,38	-0,11
72,75±0,58	72,13±0,29	+0,62	46,27±0,46	46,29±0,37	-0,02
74,36±0,59	74,52±0,30	-0,16	44,13±0,44	44,26±0,35	-0,13
71,20±0,57	71,73±0,29	-0,53	46,20±0,47	47,20±0,38	0
73,50±0,59	73,50±0,29	0	49,55±0,50	49,42±0,39	0,13

В таблице результаты радиометрического определения кобальта и рения, даны с поправкой на "никель" и "вольфрам" (0,1-0,2% масс.), содержание которых, наряду с другими элементами примеси, определяют эмиссионно-спектральным методом по ГОСТ 741.18.80.

Из таблицы видно, что значимых расхождений в пределах погрешности методов между результатами химического и радиометрического анализа нет.

Продолжительность определения кобальта и рения по разработанной методике не превышает 15-20 минут.

Методика анализа внедрена в ЦЛК УзКТЖМ.

3.3.2. Автоматический контроль растворов в потоке гамма-абсорбционным методом

1. Постановка задачи и обоснование выбора метода.

Искусственный шеелит - одна из важных солей вольфрамовой кислоты. Его получают из щелочных вольфраматов осаждением с помощью азотнокислого кальция: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaWO}_4 + \text{NaNO}_3$.

Основным показателем, характеризующим процесс осаждения, служит полнота извлечения вольфрама из растворов в виде вольфрамата кальция.

Близким к оптимальным, условия становятся при ведении процесса с избытком ионов кальция на 15-20% по отношению к вольфрамат-ионам. На практике это достигается составляющим регулированием объемов исходных растворов, участвующих в реакции, в зависимости от содержания в них кальция и вольфрама.

Таким образом, для ведения процесса в выгодном режиме, необходима своевременная информация о содержании вышеуказанных компонентов в реагентах.

Существующими методами контроля, например на основе данных химанализа, выполнить эти условия трудно, т.к. результаты анализа становятся известны лишь спустя несколько часов после отбора пробы.

В рамках вышеизложенного, задача состояла в разработке оперативного метода и устройства, предназначенного для автоматического определения вольфрама и кальция в потоке с непрерывной выдачей информации о результатах анализа.

В основу разработанного метода определения вольфрама и кальция положено резкое отличие массовых коэффициентов ослабления гамма-излучения.

Выбор гамма-абсорбционного метода обусловлен прежде всего тем, что указанные продукты по химическому составу близки к бинарным системам.

Особенно это характерно для азотнокислых растворов. Содержание кальция в них составляет 180-220 г/л, а концентрации примесей более легких элементов, как Na, Mg, Al и т.д. незначительны и находятся на уровне сотых долей процента.

В растворах вольфрамата натрия содержание вольфрама составляет 60-140 г/л. Перед стадией осаждения растворы подвергают очистке от Si, P, Fe, As и др. элементов. Поэтому солевой состав наполнителя характеризуется стабильностью. Мешающее влияние при определениях вольфрама может оказать молибден, но его концентрация после сульфидной очистки растворов, как правило, не превышает 0,5 г/л.

2. Исследование оптимальных условий анализа.

В соответствии с формулой (1), для растворов вольфрамата натрия и азотнокислого кальция, представляющих из себя системы "Na₂WO₄ - H₂O" и "Ca(NO₃) - H₂O", справедливо следующее соотношение:

$$J_1 = qJ_0 \exp[-(m_a C_1 + m_n C_2) * x] \quad (3.6)$$

где: m_a и m_n - эффективные значения массовых коэффициентов поглощения гамма-излучения для определяемого элементов и компонентов наполнителя, см²/г:

C_1 и C_2 - массовые доли определяемого элемента и компонентов наполнителя, отн.ед: x -толщина поглощающего слоя, г/см²;

J_0 и J_1 - интенсивности гамма-излучения до и после поглотителя, соответственно;

$q < 1$ - коэффициент пропорциональности.

Учитывая, что $C_1 + C_2 = 1$ и $C_2 = 1 - C_1$, выражение (3.2) запишется в виде:

$$J_1 = qJ_0 \exp(-x[C_1(m_a - m_n) + m_n]) \quad (3.7)$$

В формуле (19) все величины за исключением концентрации определяемого элемента (C_1) - либо постоянные (m_a , m_n , J_0), либо поддаются непосредственному измерению (J_1) и учету (x).

Следовательно, измерив интенсивность излучения J_1 , прошедшего через образец, можно произвести расчет C_1 .

Согласно формулы (3.7), запишем выражение для коэффициента чувствительности метода:

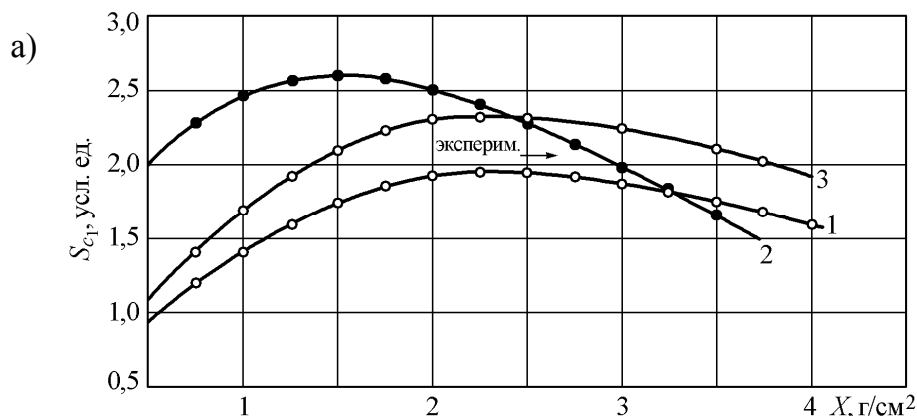
$$dJ_1/dC_1 = qJ_0 x (m_a - m_n) \exp(-x[C_1(m_a - m_n) + m_n]) \quad (3.8)$$

Из этого выражения следует, что значение коэффициента чувствительности, может быть увеличено, соответствующим выбором толщины поглощающего слоя.

Исследуя функцию $dJ_1/dC_1 = f(x)$ на экстремум, нетрудно убедиться, что она имеет максимум в следующей точке:

$$x_{C_1} = 1 / (C_1(m_a - m_n) + m_n) \quad (3.9)$$

Из формулы видно, что положение этого максимума, в свою очередь, зависит от содержания определяемого элемента и энергии гамма - излучения (E_0), так как $m = f(E_0)$. На рис. 3.18а проиллюстрированы зависимости $dJ_1/dC_1 = f(x, E_0)$ при $C_1 = \text{const}$, полученные с помощью формулы (20) для системы "Na₂WO₄ - H₂O" при $C_1 = 0,1$ отн. ед. (среднее значение массовой доли вольфрама в растворах вольфрамата натрия) и энергии гамма-излучения 60 кэВ, 80 кэВ и 100 кэВ. Величины эффективных массовых коэффициентов ослабления гамма-излучения, соответствующие этим энергиям, приведены в таблице 3.21.



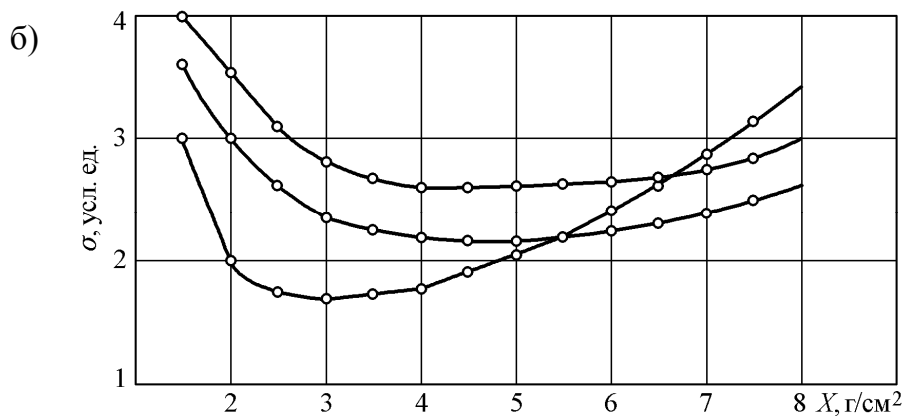


Рис. 3.19. Зависимость коэффициента чувствительности (а) и относительной погрешности анализа (б) от толщины поглотителя и энергии излучения для системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-H}_2\text{O}$: 1 – 60 кэВ; 2 – 80 кэВ; 3 – 100 кэВ

Из рисунка 3.18 следует, что для получения максимального значения коэффициента чувствительности необходимо, чтобы энергия первичного излучения была равна или незначительно превышала потенциал возбуждения К - уровня атомов вольфрама (E_K край - 69,52 кэВ). Однако, следует отметить, что такая мера оправдывает себя лишь в том случае, если вариация содержаний элементов матрицы в анализируемых продуктах не вызывает существенного изменения их абсорбционных свойств.

В противном случае, как показывает опыт, следует воспользоваться компромиссным решением, которое сводится к использованию более коротковолновой области излучения, где несмотря на некоторое уменьшение коэффициента чувствительности, существенно снижается влияние матричного эффекта.

Таблица 3.23

Эффективные массовые коэффициенты ослабления гамма-излучения для системы " $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ".

E_0 , кэВ	$M_{\text{Na}_2\text{WO}_4}$, см ² /г	$M_{\text{H}_2\text{O}}$, см ² /г
60	2,38	0,20
80	4,94	0,17
100	2,81	0,16

Последнее объясняется тем, что массовые коэффициенты поглощения у легких элементов, входящих в состав матрицы, с увеличением энергии излучения либо начинают совпадать по величине, либо отличаются незначительно, поэтому вариация содержаний этих элементов в пробах одного и того же продукта практически не сказывается на поглощающей способности образца.

В растворах вольфрамата натрия основным, мешающим определению вольфрама элементом, как было указано выше, является молибден, концентрация которого может достигать до 0,5 г/л.

Оценим, какое влияние окажет присутствие молибдена в пробе на величину аналитического сигнала, если энергия гамма-излучения будет соответственно равна: 69,52 кэВ, 80 кэВ и 100 кэВ.

Наличие молибдена в растворах до 0,5 г/л изменяет эффективный массовый коэффициент поглощения у наполнителя в первом случае на $M_{нэфф.} = 1,125 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Г}$, во втором - $M_{нэфф.} = 9,75 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Г}$ и в третьем - $M_{нэфф.} = 5,01 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Г}$.

Расчеты с использованием формулы (3.7) показывают, что аналитической сигнал при этом изменится соответственно на 0,1% отн, 0,09% отн. и 0,05% отн. Такое изменение пренебрежимо по сравнению с флуктуацией сигнала, обусловленной статическим характером распада радиоактивных ядер и изменением режима работы счетной аппаратуры. Например, при наборе $100 \cdot 10^3$ имп., относительное изменение сигнала за счет аппаратурно-статистической составляющей погрешности (2) составляет - 0,6% отн.

Учитывая, что погрешность анализа обратно пропорциональна значению коэффициента чувствительности, можно заключить, что для абсорбциометрии растворов вольфрамата натрия предпочтительны фотоны с энергией 70-80 кэВ.

Расчетные зависимости $dJ_1/dC_1=f(x,E)$ при $C_1=const$ для системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при $C_1=0,2$ дол. ед. (C_1 -среднее значение концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в азотнокислых растворах) приведены на рис.3.19. Значения эффективных массовых коэффициентов поглощения гамма-лучей, использованные при расчетах, представлены в таблице 3.24

Анализ зависимостей $dJ_1/dC_1=f(x,E)$ при $C_1=const$ и данные таблицы (см. графы 4 и 5) позволяют сделать вывод, что значение коэффициента чувствительности определяется, главным образом, величиной отношения эффективных массовых коэффициентов ослабления гамма-излучения - M_a/M_n , а не разностью этих величин - (M_a-M_n) .

Кроме того, полученные зависимости позволяют выявить некоторые особенности при выборе энергии первичного гамма-излучения для определения гамма-абсорбционным методом элементов с относительно небольшим атомным номером ($Z \leq 20$).

Отличие в выборе энергии излучения по сравнению с условиями для тяжелых элементов (W, Hg, Pb и т.п.) состоит в том, что максимум величины отношения массовых коэффициентов ослабления гамма-излучения - M_a/M_n , в этом случае проявляется в более коротковолновой области излучения, нежели непосредственно за "К" краем поглощения определяемого элемента.

Эффективные массовые коэффициенты ослабления
гамма-излучения для системы "Ca(NO₃)₂-H₂O"

Е , кэВ	m_1 Ca(NO ₃) ₂ см ² /г	m_2 H ₂ O см ² /г	m_1/m_2 Ca(NO ₃) ₂ H ₂ O	m_1-m_2 Ca(NO ₃) ₂ - H ₂ O
1,0	4502,0	4050,3	1,11	451,7
2,0	697,1	613,3	1,14	83,4
3,0	223,0	192,3	1,16	30,7
4,0	87,9	81,9	1,20	16,0
5,0	212,4	42,5	5,00	169,9
6,0	130,0	24,7	5,26	105,3
8,0	58,9	10,2	5,77	48,7
10,0	31,6	5,1	5,20	26,5
15,0	10,0	1,6	6,25	8,4
20,0	4,4	0,8	5,5	3,6
30,0	1,4	0,4	3,5	1,0

Например, у кальция потенциал возбуждения "К"- уровня составляет $E_k=4,64$ кэВ, однако величина отношения Ca(NO₃)₂/ H₂O имеет максимум в энергетической области излучения, соответствующей Е - 15-20 кэВ (см. таблицу 3.24), следовательно, значение коэффициента чувствительности также будет максимально в этой области, что находит хорошее согласие с расчетными зависимостями $dJ_1/dC_1=f(x,E)$ "Ca(NO₃)₂-H₂O", приведенными на рис.3.19.

Хотя в результате проведенных исследований получены важные выводы, но они не учитывают еще одного обстоятельства, вытекающего из формулы (3.7) и (3.8).

Из этих выражений следует, что изменением толщины поглощающего слоя можно оказывать влияние, как на значение коэффициента чувствительности, так и на величину средней квадратичной погрешности в измерении потока J_1 , которая определяется выражением:

$$\delta_{J_1} = (qJ_0)^{1/2} \exp((-x/2)[C_1(m_a - m_n) + m_n] \quad (3.10)$$

Очевидно, что относительная погрешность анализа $\sigma_{отн}$ обусловленная флуктуацией потока J_1 , будет пропорциональна величине J_1 , и обратно пропорциональна коэффициенту чувствительности метода $dJ_1/dC_1 / 106/$:

$$\sigma_{\text{отн.}} = [\exp((x/2)[C_1(M_a - M_n) + M_n])]/(qJ_0)^{1/2} x(M_a - M_n) C_1 \quad (3.11)$$

Исследуя выражение на экстремум, можно найти толщину поглощающего слоя, при которой оно имеет минимум:

$$X_{\text{опт.}} = 2/[C_1(M_a - M_n) + M_n] \quad (3.12)$$

выражению (3.12) вдвое отличается от ранее найденного значения.

Поэтому выбор толщины слоя, очевидно, рациональнее всего производить на основе компромиссного решения с учетом значений X_{C1} и $X_{\text{опт.}}$. Для этого рассмотрим следующие положения.

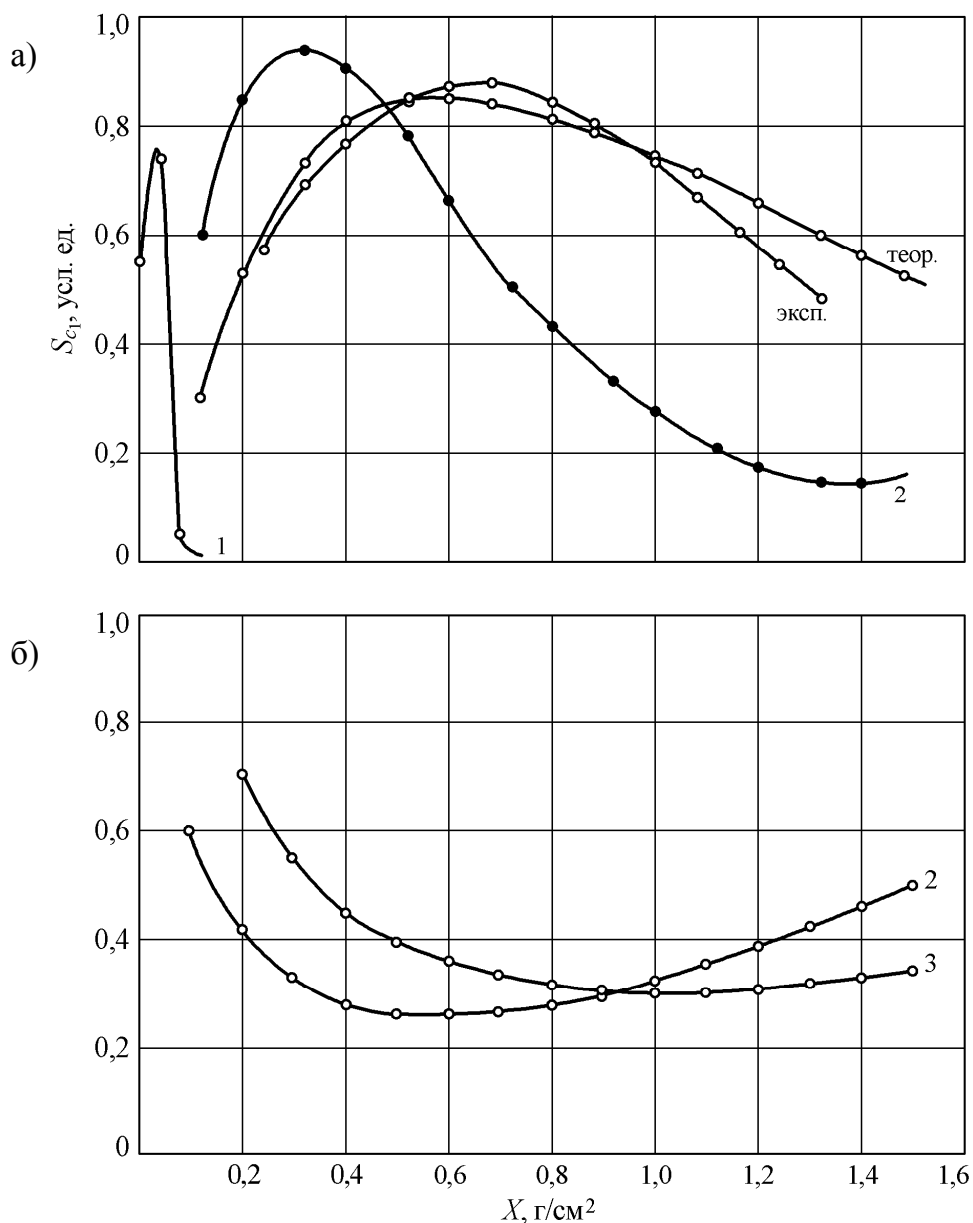


Рис. 3.20. Зависимость коэффициента чувствительности (а) и относительной погрешности анализа (б) от толщины поглотителя и энергии гамма излучения для системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Из выражения (3.11) следует, что погрешность анализа, обусловленная флуктуацией потока J_1 , является функцией от толщины поглотителя и энергии гамма-излучения.

Зависимости $\sigma_{\text{отн}} = f(x, E)$ для системы "Na₂WO₄-H₂O" и "Ca(NO₃)₂-H₂O" показаны соответственно на рис. 3.18 и 3.19, откуда видно, что они имеют пологий минимум в широком интервале значений X.

Таким образом, сопоставив зависимости $dJ_1/dC_1 = f(x, E)$ и $\sigma = f(x, E)$ несложно определить оптимальную толщину поглотителя для выбранного значения энергии гамма-излучения.

До сих пор речь шла о сугубо 2-х компонентной системе "Na₂WO₄-H₂O" и "Ca(NO₃)₂-H₂O". Производственные растворы вольфрамата натрия и азотнокислого кальция отличаются от них наличием примесей (хотя и незначительных). Поэтому выводы и основные результаты, полученные ранее, были уточнены экспериментально.

Блок схема установки показана рис.3.20. Установка состояла из защитного контейнера [1] с набором радиоактивных источников гамма-излучения, систем коллиматоров [2], измерительной кюветы [3], сцинтилляционного счетчика [4], пересчетного прибора [5] и сменных промежуточных мишеней [3] из кадмия, меди, иттербия, золота и свинца.

Энергетические характеристики излучателей приведены в таб.3.25.

Таблица 3.25

Энергетические характеристики излучателей

Материал мишени	Cu	Mo	Cd	Yb	Au	Pb
Энергия, кэВ	8,03-8,05	17,4-17,5	23,0-23,2	51-52	66-68	72-75

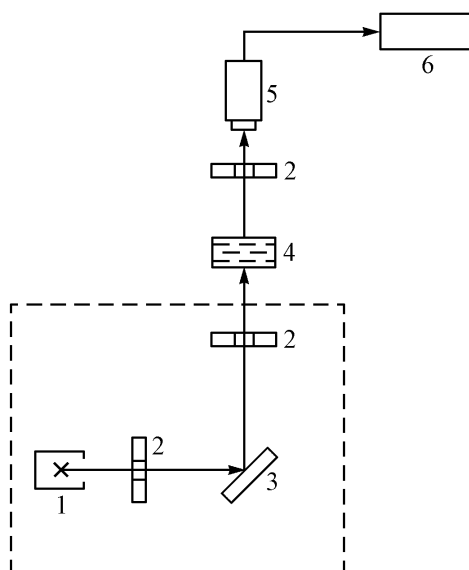


Рис. 3.20 Блок-схема экспериментальной установки:

1 - защитный контейнер с радиоизотопом; 2 - коллиматор; 3 - промежуточная мишень; 4 - измерительная кювета; 5 - детектор излучения; 6 - пересчетное устройство

Зависимости коэффициента чувствительности от энергии излучения и толщины поглотителя показаны на рис.3.21.

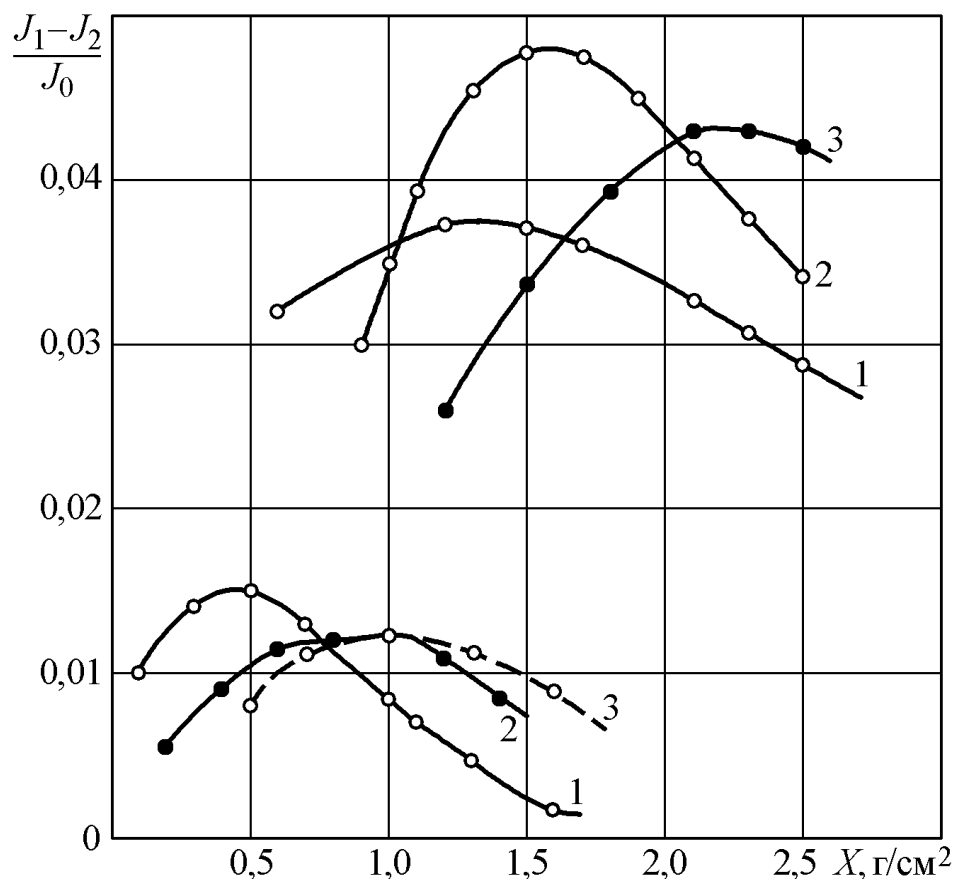


Рис. 3.21. Зависимость коэффициента чувствительности от энергии излучения и толщины слоя растворов вольфрамата натрия (1, 2, 3) и азотнокислого кальция (1', 2', 3'):
 1 – 52–67 кэВ; 2 – 72–75 кэВ; 3 – 105 кэВ.
 1' – 17,5 кэВ; 2' – 23 кэВ; 3' – 25 кэВ

В ней представлены две серии кривых 1,2,3 и 1',2',3', относящиеся соответственно к растворам вольфрамата натрия и азотнокислого кальция. По оси ординат для различных E , отложены относительные приращения интенсивности J_p/J_1 , обусловленные следующими изменениями содержания определяемого компонента в растворах: $C_{W O_3}=20$ г/л (90г/л и 110 г/л), $C_{Ca}=30$ г/л (180г/л и 210г/л).

Зависимости 1,2,3 показывают, что коэффициент чувствительности определения вольфрама максимален по абсолютной величине при энергии излучения 72-75кэВ и толщине поглотителя 1,50-2,0 г/см², что находит согласие с расчетными данными (см. рис.3.18 и 3.19).

При энергиях излучения E 52-67 кэВ ($E \leq E_{к-край W}$) аналогичные максимумы проявляются в области меньших значений толщины поглотителя (зависимости 1 и 3). При этом чувствительность к изменению

вольфрама, как видно из рисунка 3.21 несколько ниже, чем в первом случае.

Характер зависимостей 1', 2', 3' также подтверждает вывод об особенностях выбора энергии гамма-излучения при определении элементов с малым атомным номером: для определения кальция в азотнокислых растворах оптимальной является энергия 15-20 кэВ, а толщина поглощающего слоя - 0,5-0,75 г/см².

3. Оценка воспроизводимости и правильности результатов анализа.

При оценке воспроизводимости и правильности, измерение растворов вольфрамата натрия проводили с источником излучения на основе селен-75 активностью - 100 мг.экв. Ра при толщине анализируемого слоя 2 г/см².

Измерение азотнокислых растворов проводили при следующих условиях: источник гамма-излучения радиоизотоп кадмий-109 активностью - 15 мКюри (E -22 кэВ), толщина анализируемого слоя - 0,8 г/см².

Регистрацию излучения осуществляли сцинтилляционным счетчиком на основе монокристалла NaJ[Tl] диаметром 30 мм и высотой 10 мм, в качестве пересчетного устройства был использован частотомер 43-32.

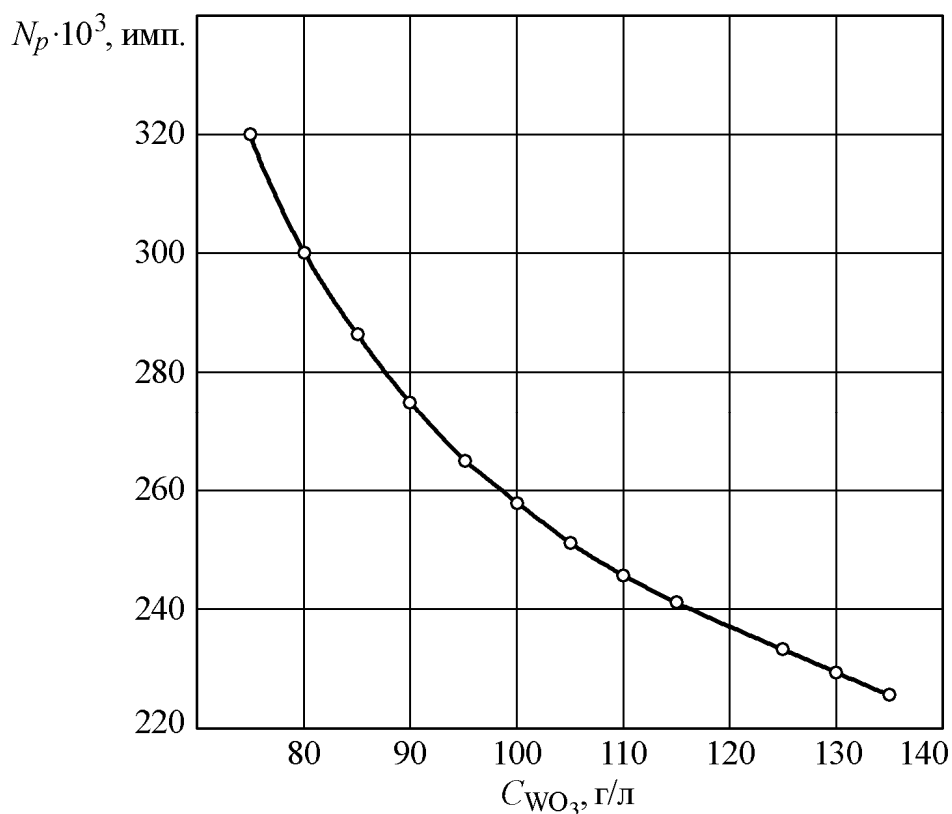


Рис. 3.22. Градуировочная характеристика для растворов вольфрамата натрия

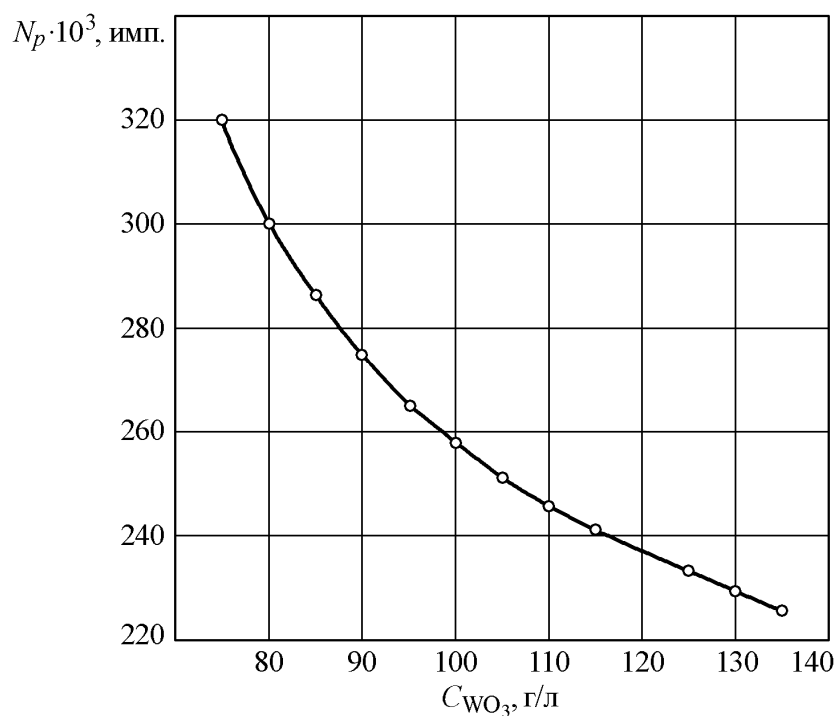


Рис. 3.23. Градуировочная характеристика для растворов азотнокислого кальция

На рисунках 3.22 и 3.23 показаны градуировочные зависимости числа зарегистрированных гамма квантов от содержания вольфрама и кальция в растворах вольфрамата натрия и азотнокислого кальция.

Воспроизводимость результатов определения вольфрама и кальция характеризуется гистограммами (рис.3.24 и 3.25), составленными по экспериментальным данным таблиц 3.26 и 3.27.

Таблица 3.26

Сводная карта обработки результатов измерения растворов вольфрамата натрия

Интервалы		C_i г/л WO_3	частота k_i	$(C_i - A)$ / dC	$(C_i - A)k_i$ / dC	$(C_i - A)^2$ / (dC) ²	$(C_i - A)^2 k_i$ / (dC) ²
$C_i \text{ min}$ г/л	$C_i \text{ max}$ max г/л						
92	93	92,5	5	-2	-10	4	20
93	94	93,5	12	-1	-12	1	12
94	95	94,5	42	0	0	0	0
95	96	95,5	16	+1	+16	1	16
96	97	96,5	2	+2	+4	4	8
97	98	97,5	—	—	—	-	—

$$dC=1\text{г/л } 77 +2\ 56$$

Из гистограмм видно, что стандартные отклонения результатов для вольфрама и кальция соответственно составляют $S_{n-1}=1$ г/л WO_3 и $S_{n-1}=2$ г/л Ca. Таким образом, регламентированная погрешность ($R_{\text{макс}}=2,8S_{n-1} /107/$) определения вольфрама и кальция по результатам воспроизводимости соответственно составляет 3 г/л WO_3 (3%отн) и 6 г/л Ca (3% отн.), что вполне удовлетворяло требованиям производства.

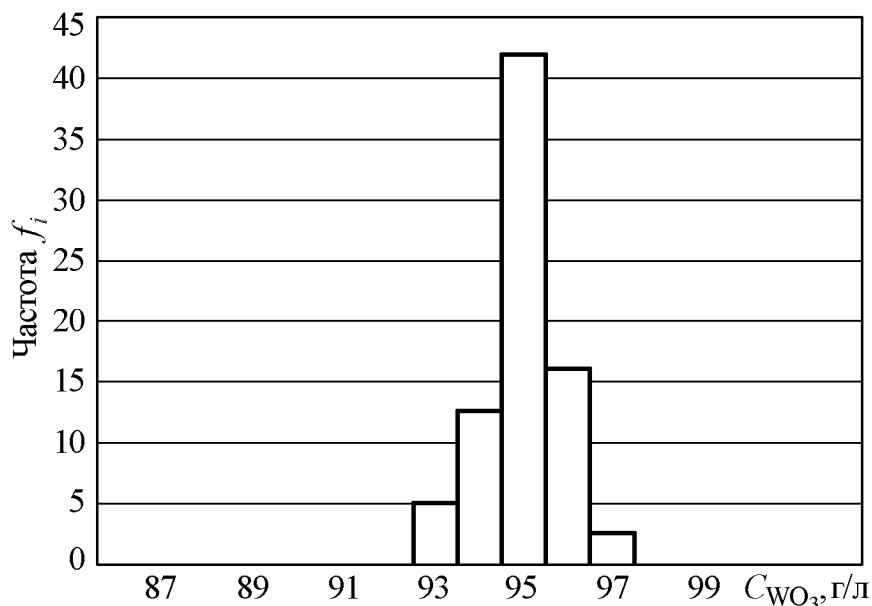


Рис. 3.24. Распределение результатов определения вольфрама

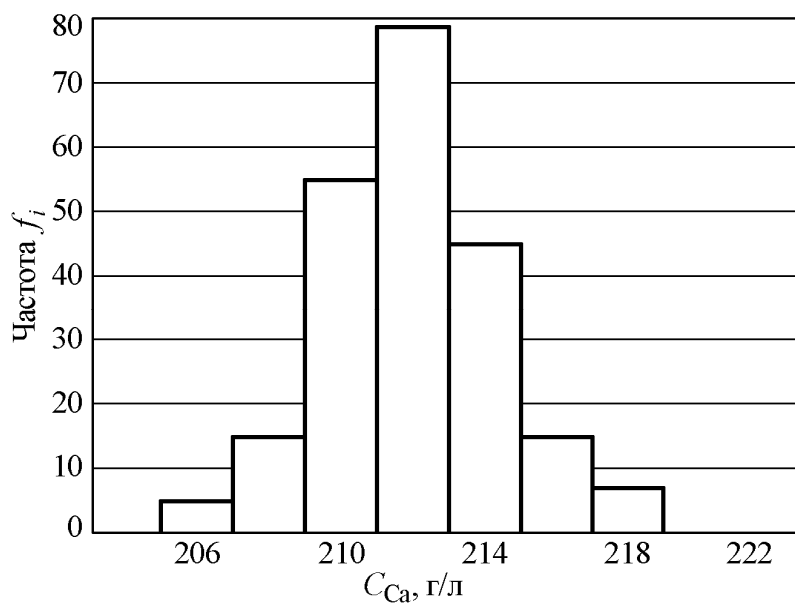


Рис. 3.25. Распределение результатов определения кальция

Таблица 3.27

Результаты обработки многократных определений кальция

Интервалы		C _i Ca(NO ₃) ₂ г/л	Частота k _i	(C _i -A) _{k_i} /dC	(C _i -A) ² k _i / (dC) ²
C _i min Ca (NO ₃) ₂ г/л	C _i max Ca(NO ₃) ₂ г/л				
206	208	207	5	-15	45
208	210	209	15	-30	60
210	212	211	55	-55	55
212	214	213	80	0	0
214	216	215	45	+45	45
216	218	217	17	+34	68
218	220	219	7	+21	63

dC=2г/л 224 300

Исходную концентрацию определяющих элементов в производственных растворах устанавливали фотоколориметрическим методом. Результаты гамма-абсорбционного анализа растворов с добавками представлены в таблице 3.28.

Таблица 3.28

Проверка правильности определения вольфрама и кальция
гамма-абсорбционным методом

Раствор вольфрамит натрия				Раствор азотнокислого кальция			
Исх. конц W0 ₃ , г/л	Введено W0 ₃ , г (V=100) мл	Конц. W0 ₃ , г/л		Исх. конц Ca, г/л	Введено Ca г (V=100) мл	Конц. Ca, г/л	
		Расч.	Экспер.			Расч.	Экспер.
50	4	90	88 ± 2,6	155	3	185	181 ± 5,5
63	5	113	115 ± 3,4	167	5	217	215 ± 6,5
75	3.	105	105 ± 3,1	173	6	233	235 ± 7,0
87	6	147	144 ± 4,3	180	6	240	247 ± 7,4
90	3	120	117 ± 3,6	195	3	225	220 ± 6,7
110	5	160	163 ± 4,8	200	3	230	228 ± 6,9
120	2	140	142 ± 4,2	215	4	255	259 ± 7,6
130	3	160	160 ± 4,8	220	3	250	250 ± 7,5
135	2	155	153 ± 4,6	227	3	257	254 ± 7,7
140	4	180	182 ± 5,4	230	3	260	265 ± 7,8

Из таблицы видно, что расхождения результатов в графе "Расчет" и "эксперимент" не значимы в пределах погрешности гамма-абсорбционного определения вольфрама и кальция в растворах вольфрамата натрия и азотнокислого кальция.

4. Разработка установки и анализ растворов вольфрамата натрия и азотнокислого кальция в потоке.

Вслед за выбором условий анализа на макете возникла необходимость в разработке и изготовлении установки, предназначенной для работы в условиях потока.

При разработке установки были учтены различные неблагоприятные воздействия, оказываемые окружающей средой вблизи и технологических линии. Созданная установка состояла из измерительного датчика и блока с регистрирующей аппаратурой /108/. Блок схема показана на рис. 3.26.

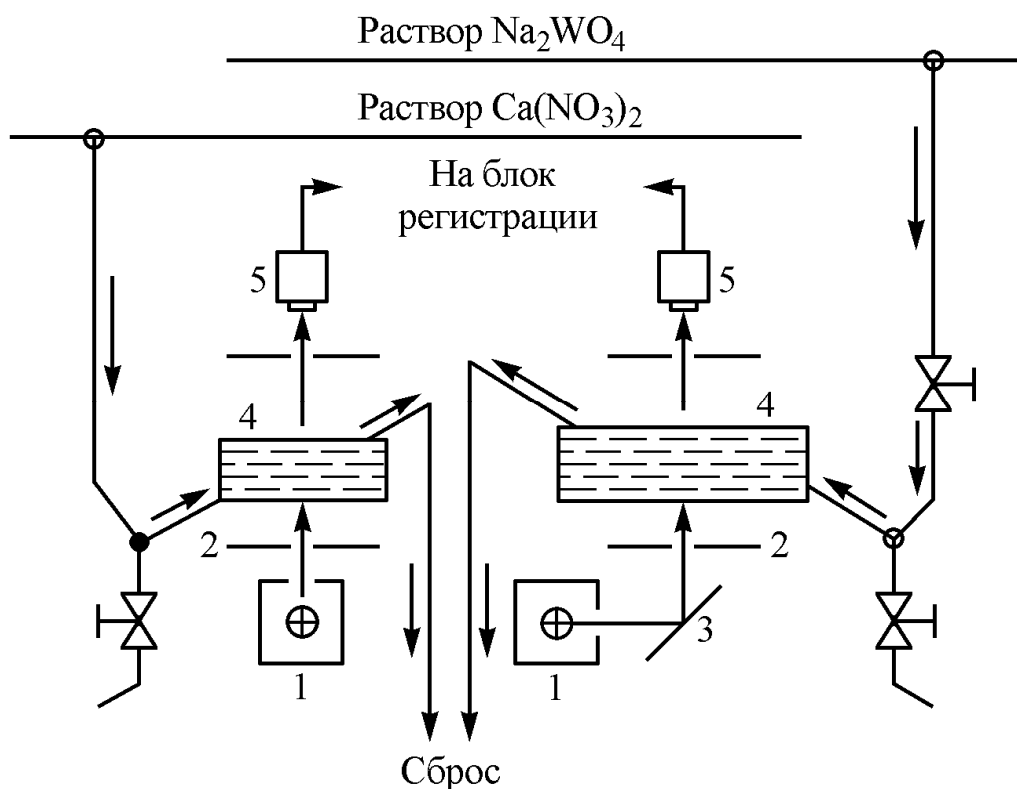


Рис. 3.26. Структурная схема установки для непрерывного определения вольфрама и кальция в потоке

Блок изотопов содержит защитный контейнер [1] с радионуклидами кадмий-109 и селен-75, систему коллиматоров [2] и промежуточную мишень из свинца [3] для генерации характеристического рентгеновского излучения с энергией 72-75 кэВ.

Блок пробоотбора состоит проточных кювет [4], выполненных из титана. Кюветы снабжены бериллиевыми окнами которые фиксируются с помощью уплотняющих прокладок. Растворы поступают в соответствующие кюветы самотеком по отводящим трубопроводом из магистральных линий. Поступление растворов регулируются гидравлическими затворами, с помощью которых добиваются заполнения всего объема кюветы и устраняются возможности образования пузырьков, завихрений жидкости и т.д. Толщина анализируемого слоя задается геометрическими размерами измерительной кюветы. Для растворов вольфрамата натрия и азотнокислого кальция толщина поглощающего слоя соответственно была выбрана равной 2 г/см^2 и $0,8 \text{ г/см}^2$.

Блок регистрации излучения содержит сцинтилляционные счетчики [5] типа БДС-9.

Сигнал с блока регистрации излучений подается на интенсиметр и самописец, где осуществляется запись и визуальный контроль результатов анализа. Напряжение с реохордного задатчика самописца (0-100 мв в зависимости от содержания определяемого элемента) поступает на блок автоматики для управления режимами работы расходомеров.

Шкала интенсиметра и самописца отградуированы в г/л определяемого элемента (вольфрама и кальция).

Регистрирующая аппаратура размещена в герметичной камере, в которой создается избыточное давление сухим воздухом. Корпус датчика имеет "рубашку" для водяного охлаждения.

Благодаря этим мерам, возможна круглосуточная эксплуатация установки с часовым перерывом через каждые 24 часа.

Установка внедрена в производство комбината УзКТЖМ.

3.4. Внедрение разработанных методов анализа

Разработанные методики анализа внедрены в производство Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов (УзКТЖМ). Скопского Гидрометаллургического завода "Скопингидромет" (СГМЗ) и Кировоградского завода твердых сплавов (КЗТС).

Внедрение осуществлялось в соответствии с техническими планом НИР лаборатории "Ядернофизических методов исследования" Чирчикского филиала ВНИИТС.

При внедрении планировался и осуществлялся следующий комплекс работ:

- изготовление измерительных датчиков и комплектация серийной измерительной аппаратурой;

- испытания методик и средств в производственных условиях, составление и утверждение технической документации;
- внедрение в опытную эксплуатацию осуществление контроля в рамках авторского надзора;

Разработанные методы анализа на этих предприятиях применяются для осуществления: входного контроля поступающего сырья, экспрессного определения элементов в промежуточных промпродуктах, хвостах переработки, а также для ускоренной оценки качества шихты и полуфабрикатов сплавов на основе вольфрама и молибдена.

В зависимости от характера решаемых задач, радиоизотопные методы анализа могут использоваться в центрально-заводских и цеховых аналитических лабораториях, а также непосредственно в потоке производства для осуществления контроля технологических процессов.

Входной контроль молибденовых и вольфрамовых концентратов проводится рентгенорадиометрическим методом со вспомогательным поглотителем из анализируемого вещества, который защищен авторским свидетельством. Погрешность определения молибдена и вольфрама в этих продуктах составляет соответственно не более 0,7% отн. и 1,0% отн. в диапазоне содержания 40-60% масс. молибдена и вольфрама. Методики внедрены в ЦЗЛ УзКТЖМ и в производство КЗТС. Замена гравиметрического метода определения молибдена и вольфрама в концентратах рентгенорадиометрическим методом позволила сократить продолжительность анализа с 8-10 часов до 25-40 минут. Экономический эффект на этих предприятиях за счет сокращения времени на анализ составил соответственно 14,6 и 20,0 тысяч рублей в год.

Определение кобальта в его технической окиси и рения в молибденовой шихте для сплава МР-47 на УзКТЖМ осуществляют методом обратного рассеяния бета-частиц. Погрешность определения кобальта при его содержании 70-75% масс. и рения в интервале содержания 45-50% масс. составляет соответственно 0,4% отн. и 0,8% отн. Продолжительность анализа на эти продукты сокращена с 6-8 часов до 20-30 минут. Методика и установка внедрены в ЦЛК УзКТЖМ.

Кроме перечисленных методик анализа, предназначенных для входного контроля исходного сырья, разработан комплекс методик для экспрессного контроля технологии производства.

Перечень некоторых анализируемых продуктов и характеристики разработанных методик, предназначенных для контроля технологии производства, приведены в таблице 3.29 (приложение 5).

На предприятиях УзКТЖМ, КЗТС и СГМЗ на основе разработанных методик анализа и установок были созданы участки экспресс анализа, где контроль технологических продуктов осуществлялся круглосуточно с отбором проб (в виде пульп или растворов) по ходу технологических процессов.

Перечень анализируемых продуктов и основные характеристики методик анализа (для контроля технологии)

Наименование продукта	Содерж. определ. элемента	Погреш. определ., отн. %	Продолж. анализа, мин	Где внедрено и экономический эффект
Растворы: вольфрамит натрия; азотнокислого кальция	6–14 % W 18–22 % Ca	3	непрерыв. анализ в потоке	УзКТЖМ Эк. эффект – 67 тыс. руб./год
Ионообмен смолы	1–15 % Mo	2–3	10–15	
Опр. % вскрытия молибденита	4–6 % Mo	1,5	15–20	
Растворы	≥0,1 % W ≥ 0,5 % W		5–10	
Кислоты	50–60% Mo	1,0	30–40	
Растворы	10–25% Mo	1,5	15	
Кисл. маточки	≥ 10 ⁻³ Mo	7	15	
Шихта СВИ-1			5–10	
Штабики СВИ-1	1–4 %	5	20–30	
Отходы	1–60 % W	10–2	5	
Кеки	1–15 % W	10–4	5	
Растворы	8–2,5 % W	5–3	3	
Мо-огарки	25–50% Mo	5–3	5	
Мо-кеки	1–15 % Mo	10–4	5	
Кеки	0,5–6% W	10–3	10	КЗТС Эк. эффект – 20 тыс. руб./год
Спеки вольфрам.	50–60% W	1,0	30	
Кислые стоки	1–2%W	5,0	5	
Растворы вольфрам.	1–30% W	3–1	10	

На предприятиях УзКТЖМ, КЗТС и СГМЗ на основе разработанных методик анализа и установок были созданы участки экспресс анализа, где контроль технологических продуктов осуществлялся круглосуточно с отбором проб (в виде пульпы или растворов) по ходу технологических процессов.

Фактический экономический эффект от внедрения разработанных методик анализ в производство УзКТЖМ, СГМЗ и КЗТС составил 160 тыс. руб. в год.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Миронов С.М. Применение высоких технологий в промышленности – стратегические цели и задачи развития России.// Сб. Тр.: Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование.- Санкт-Петербург. – 2005. – Том 1. - С.4.
2. Injuk J., Van Grieken R. Literature trends in X-ray emission spectrometry for the period 1990-2000 - a review // X-Ray Spectrometry. - 2003. - V. 32. - No 1, P. 35-39.
3. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: состояние и тенденции развития (обзор) // Заводская лаборатория. - 2000. - Т. 66, N 10. - С. 3-19.
4. Косьянов П.М. «Учёт матричного эффекта при количественном рентгеновском анализе неорганического вещества», монография. Челябинск. Изд-во ЮУрГУ, 2005. 170 С.
5. Могилева М.Г., Хабарова Г.П., Худаякова О.Л. Отделение молибдена от рения сорбцией на гидроокиси железа// Сб.: Новые усовершенствованные методы контроля продуктов цветной металлургии Средней Азии. – Алмалык, 1974. – С. 114–116.
6. Суворова С.Н., Никитина Л.П., Устиновская Н.И. Экстракционно-фотометрический метод определения вольфрама в металлическом молибдене// Сб. науч. трудов Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-та тугоплавких металлов и твердых сплавов. – 1973. – № 3. – С. 125–130.
7. Гладко Е.Д., Фляжникова Л.Ф. Фотометрическое определение малых количеств молибдена в продуктах, содержащих селен и теллур// Сб.: Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии. – М.: Металлургия. – 1965. – № 9. – С. 26–29.
8. Иванов В.М., Макарова Л.К., Соколова В.С. Экстракция вольфрама в аналитической химии// Журнал аналитической химии. – 1975. – № 30. – С. 1784–1790.
9. Спектрофотометрический метод контроля содержания рения в природных минералах, рудах, молибденовых концентратах и продуктах их переработки/ Л.Л. Талипова, Э.Л. Абрамова, С.В. Ляпин и др. // Сб.: Химия и технология производства молибдена. – Ташкент: ФАН, 1970. – С. 43–46.
10. Modified analysis for W in ores// Tungsten News. – 1979. – V. 17, № 3, 4.
11. ГОСТ 14339.5-69. Вольфрам. Методы определения содержания молибдена.
12. Дымов А.М. Технический анализ. – М.: Металлургия, 1964.
13. А.с. 2732511 СССР, МКИ G 01 N 21/24. Способ спектрофотометрического определения молибдена/ А.В. Долгарев, И.Д. Зенчурина (СССР).
14. Пантелеева Е.Ю., Пашкаркова Н.В. Атомно-абсорбционное определение рения, вольфрама, молибдена в минеральном сырье и продуктах ме-

таллургического производства// Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 11. – С. 1008–1011.

15. Caroll D.M., Eiroapanalysis 3 Reviews on analytical chemistry London// Appl. Sei Publ. – 1979. – № 26. – P. 429.

16. Тарасевич Н.И., Хлыстова А.Д., Шувалова Е.И. Спектрофотографическое определение примеси вольфрама и молибдена// Вестник Московского университета. Химия. – 1973. – Т. 14, № 2. – С. 204–207.

17. Гиллебрант В.Ф., Лендель Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966. – С. 774–776.

18. Лебедева Л.И., Потрохов В.К. К вопросу определения молибдена в присутствии вольфрама раданидным методом// Сб.: Методы количественного определения элементов. – Ленинградский ун-т, 1964. – С. 55–61.

19. Полузкова Е.Н., Назаренко В.А. Триоксифлуороны как реагенты для фотометрического определения вольфрама// Журнал аналитической химии. – 1964. – Т. 19, № 7. – С. 856–863.

20. Пащенко Э.Н., Мальцев В.Ф. Фотометрическое определение вольфрама в высоколегированных и сплавах// Заводская лаборатория. – 1968. – Т. 34, № 1. – С. 12–14.

21. Ненашева Л.А. Фотометрический метод определения малых количеств вольфрама// Сб. науч. трудов Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-та тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС). – М.: Металлургия. – 1973. – № 13. – С. 121–124.

22. Поляков Б.И., Свист И.А., Закарчевный Д.И. Колориметрическое определение молибдена в молибденитовых концентратах// Заводская лаборатория. – 1969. – Т. 35, № 8. – С. 925–925.

23. Тугоплавкие и редкие металлы и сплавы: Справочник/ Д.Г. Карпачев, Е.Д. Доронькин, С.А. Цуперман и др. – М.: Металлургия, 1977. – С. 96–97.

24. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. – М.: Наука, 1965. – 560 с.

25. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М.: Наука, 1962. – С. 271.

26. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. – М.: Наука, 1979. – 238 с.

27. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 318 с.

28. Агранович Т.В., Сташкова Н.В. Фотометрические методы определения вольфрама/ Сб.: Стандартные образцы в черной металлургии. – М.: Металлургия. – 1974. – № 3. – С. 18–28.

29. Isiy Hadeime, Anaga Hisahico. Spectrophotometrie metod determination of tandsten...// (Nippon Kagaku zasshi) Chemical Society, Japan. Pise Chem. Sce. – 1967. – V. 88, № 2. – С. 183–187.

30. Стрельцова С.А., Раджапова М.М. Дифференциальный спектрофо-

тометрический метод определения вольфрама// Заводская лаборатория. – 1968. – Т. 34, № 3. – С. 277.

31. Kalman S., Nabart E.W., Oberthin H.K. Application of modified counter-current technique to the determination of tungsten in molybdenum// Anal. Chim. Acta. – 1969. – V. 41, № 1. – P. 29–31.

32. Сташкова Н.В., Максимова В.Н. Полярографические методы определения, молибдена, ниобия и вольфрама// Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та стандарт. образцов и спектр. эталонов. – 1965. – № 5. – С. 37–49.

33. Хлыстова А.Д., Тарасевич Н.И. Спектральное и химико-спектральное определение вольфрама и молибдена// Журнал аналитической химии. – 1970. – Т. 25, № 3. – С. 515–517.

34. Шкробот Э.П., Щерашина Н.И. Определение молибдена методом дифференциальной фотометрии// Науч. тр. НИИ цвет. металлургии. – 1974. – № 35. – С. 25–29.

35. Фотометрическое определение молибдена с использованием унитолла/ С. Белева-Наумова, М. Горлова, Р. Датчева и др.// Рудодобив. – София: Рудодобив. – 1975. – Т. 30, № 2. – С. 12–15.

36. Васильева Л.Н., Юстус З.Л., Коган Н.Б. Определение кобальта методом полярографии переменного тока с использованием комплекса [III] с пиридином// Заводская лаборатория. – 1975. – Т. 41, № 6. – С. 692–693.

37. Weis H., Pantel S. The determination of molybdenum, copper and vanadium// Anal. Chim. Acta. – 1975. – V. 76, № 2. – P. 487–490.

38. Фотоколориметрическое определение кобальта в пылевидных отходах/ А.И. Винарик, И.М. Киселев, А.П. Петрова и др.// Науч. тр. Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-та вторичн. цвет. металлов. – 1969. – № 1. – С. 77–79.

39. Majumdar A.K., Bhowal Iouri. Determination of rhenium and molybdenum and their separation from each other by internal electrolysis// Anal. Chim. Acta. – 1969. – V. 48, № 1. – P. 192–195.

40. Мухина З.С., Егорова К.И. Методы анализа сплавов на основе молибдена и вольфрама// Сб.: Физ.-хим. методы анализа металлов и сплавов, 1969. – С. 19–28.

41. Лазарев А.И., Лазарева В.И. Фотометрическое определение рения с тиурамом// Сб.: Оптический метод контроля хим. состава материалов. – М., 1974. – С. 118–122.

42. Хлыстова А.Д., Тарасевич Н.И. Химико-спектральное определение больших количеств вольфрама в молибдене// Заводская лаборатория. – 1968. – Т. 34, № 11. – С. 1327.

43. Лебедева Л.И., Яковлева М.Ф., Голубцова З.Г. Ванатаметрическое определение молибдена в продуктах гидрометаллургического производства// Заводская лаборатория. – 1970. – Т. 36, № 2. – С. 150–151.

44. Марунова К.В., Степанова М.А. О спектрофотометрическом методе определения рения// Науч. тр. науч.-исслед. и проект. ин-та редкомет. пром-сти. – 1972. – № 38. – С. 63–64.

45. Антонова Р.А., Гедевалова И.В. Суворова С.Н. Быстрый метод определения рения в сплавах на основе молибдена// Науч. труды Всесоюз. науч.-исслед. и проектного института тугоплавких металлов и твердых сплавов. – 1973. – № 13. – С. 130–133.

46. Суворовская Н.А., Шмаринова И.А. Спектрофотометрическое определение рения с родамином С// Труды науч.-исслед. и проект.-конструкт. ин-та обогащ. тверд. горючих ископаемых. – 1973. – Т. 3, № 1. – С. 80–83.

47. Nebesar B. Spcetrochemical determination of zhenium in molyvdanite ores// Anal. Chem. Acta. – 1967. – V. 89, № 13. – P. 309–319.

48. Ziemwa S. Oznaczanie reni w materialach przemyslowuch metoda polarograficzna// Prace Inst. hutn. – 1967. – 19, № 5, 341–344.

49. Лебедева Л.И., Голубцова З.Г., Дементьева Г.В. Об определении вольфрама в шеелитовом концентрате// Проблемы соврем. аналит. химии. – Л. – 1981. – № 3. – С. 45–48.

50. Лебедева Л.И., Вайсберг А.С. Фотометрическое определение вольфрама в молибденовых концентратах// Заводская лаборатория. – 1981. – Т. 47, № 1. – С. 21–22.

51. Пантелеева Е.Ю., Поликарпова Н.В. Атомно-абсорбционное определение рения вольфрама, молибдена в минеральном сырье и продуктах металлургического производства// Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 11. – С. 1008–1011.

52. Iadtapdt B.N., Desai S.S., Desai S.R. Determinarea rapida semicantitativa a cobaltului in oteluri cu ajutorul stiloscopului// Metalurgia. – 1979. – № 9. – С. 466–469.

53. Львов Б.В., Пелиева Л.А. Атомно-абсорбционное определение иттрия в сталях// Заводская лаборатория. – 1979. – Т. 45, № 11. – С. 1010–1011.

54. Trutia Ath., Vlaicu Ih., Trutia A. Determinarea de rheniu in compusul winary prin metoda spectrofotometriei// Anal. Chim. Acta. – 1979. – P. 307–309.

55. А.с. 649653 СССР, МКИ G 01 N 21/24. Способ фотометрического определения редкоземельных элементов/ П.К. Спицин, И.Г. Сурин, В.Ф. Барковский (СССР). – 1979. – Бюл. № 8. – С. 75.

56. Clement G., Paris M.R. Dozage electrochimique de cobalt. Applications aux Aciers a Faible ou a Moyenne Teneurs// Anal. Chim. Acta. – 1979. – V. 110, № 2. – P. 227–232.

57. Karalewski T.L., Parker C.A. Spectrophotometric determination of molybdenum with thioanate and nitron// Anal. Chim. Acta. – 1980. – V. 113, № 2. – P. 389–392.

58. Фотометрическое определение молибдена в промышленных продуктах/ Л.А. Алакаева, Б.В. Левич, Л.И. Касперская и др.// Химия и технология молибдена и вольфрама. – Нальчик, 1979. – С. 148–153.

59. Thobirn Birns D., Nanpasopwattana P. The spectrometric and fluorimetric determination of cobalt by extraction as protiptulimum tetrathiocuatocobaltate {II} // *Anal. Chim. Acta.* – 1980. – V. 115. – P. 389–393.
60. Eskell C.L., Pick M.E. Electrothermal atomic absorbtion spectrometric determination of its 1-nitroso-2-naphthol complax // *Anal. Chim. Acta.* – 1980. – V. 117. – P. 275–283.
61. ГОСТ 741.0-80-6, ГОСТ 741.18-80. Кобальт. Методы анализа.
62. Краснова А.В., Шварева В.С. Спектрофотометрическое определение редкоземельных элементов в бинарных смесях // *Журнал аналитической химии.* – 1978. – Т. 33, № 12. – С. 2372–2376.
63. Глущенко Н.Н. Автоматизированный контроль химического состава продуктов металлургического производства // *Цветная металлургия.* – 1981. – № 14. – С. 40–42.
64. Радиоизотопные и рентгеноспектральные методы / Н.Н. Шумиловский, Ю.П. Бетин, Б.И. Верховский и др. – М.-Л.: Энергия, 1965. – 189 с.
65. Боченин В.И. Радиоизотопные методы анализа промышленных материалов. – М.: Атомиздат, 1977. – С. 77.
66. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Прижиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1973. – 392 с.
67. Richter S., Polaschek N. Rodiometrische Aschedehalts bestimmung of kohlstoss // *Berdbautechnik.* – 1967. – № 3. – P. 126–128.
68. Прайс Б., Хортон К., Спинни К. Защита от ядерных излучений / Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1959. – С. 113–116.
69. Плаксин И.Н., Малышева Н.Г., Старчик Л.П. Исследование факторов, влияющих на определение лития, бора в продуктах обогащения по ядерной реакции (n, γ) // *Цветные металлы.* – 1965. – № 6. – С. 18–22.
70. Плаксин И.Н., Малышева Н.Г., Старчик Л.П. Применение метода нейтронной абсорбции для определения изотопного состава лития, бора и водорода // *Сб.: Ядернофизического методы контроля руд и продуктов обогащения.* – М., 1969. – С. 51–53.
71. Кущев В.И. Возможности применения нейтронно абсорбционного метода для анализа концентратов кобальтовых руд // *Сб. науч. трудов Магнитогорского горнометаллург. ин-та.* – 1973. – Вып. 112. – С. 92–95.
72. Шелемин Б.В. Автоматические анализаторы состава радиохимии сред. – М.: Атомиздат, 1965. – С. 187–189.
73. Радиометрический метод анализа продуктов обогащения вольфрамовых руд / С.А. Бибинов, В.Д. Петренко, А.А. Хайдаров и др. // *Цветные металлы.* – 1963. – № 7. – С. 84–86.
74. Бибинов С.А., Петренко В.Д., Хайдаров А.А. Радиоизотопный прибор для шнуrowого опробования вольфрамовой руды // *Сб.: Активационный анализ горных пород и других объектов.* – Ташкент: ФАН, 1967. – С. 84–89.

75. Якубович А.Л., Пржиялговский С.М. Абсорбционный рентгено-радиометрический анализ// Сб.: Радиоизотопные методы автоматического контроля при обогащении полезных ископаемых. – М.: ИГД. – 1965. – № 2. – С. 28–32.

76. Абдулин С.Ф. Определение молибдена по К-скачку поглощения с применением ^{170}Tm // Сб.: Обогащение и металлургия цветных металлов. – Красноярск. – 1969. – Вып. 3. – С. 130–140.

77. Применение абсорбционного рентгенорадиометрического анализа для контроля содержания металлов в товарных концентратах/ Н.И. Ульянов, С.Ф. Абдулин, Н.В. Чигов и др.// Сб. науч. трудов Красноярского ин-та цвет. металлов. – 1971. – № 4. – С. 51–61.

78. Разработка принципиальной схемы автоматизации сухих проб дифференциальным способом абсорбционного рентгенорадиометрического метода/ С.Ф. Абдулин, С.В. Нагарев, В.Н. Дудник и др.// Сб. науч. трудов Красноярского ин-та цвет. металлов. – 1971. – № 4. – С. 31–40.

79. Якубович А.Л. Ускоренный анализ минерального сырья с применением сцинтиллирующей аппаратуры. – М.: Госатомиздат, 1963.

80. Экспрессное определение свинца в автоматных сталях без отбора пробы/ С.А. Бибинов, А.Ч. Ким, В.П. Гладышев и др.// Заводская лаборатория. – 1979. – Т. 45. – № 5. – С. 446–447.

81. Плаксин И.Н., Аленксандров Н.А., Старчик Л.П. Применение обратного рассеяния бета частиц для контроля качества продуктов обогащения// Сб.: Обогащения руд и углей. – Изд. АН СССР, 1963. – С. 190–194.

82. Петренко В.Д. Разработка метода и установка для автоматического контроля жидких продуктов обогащения с использованием обратного рассеяния бета-частиц: Дис. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 1972.

83. Berru P.F. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin. – 1967. – № 60. – 660 с.

84. Сталинов Я., Братанов В., Цветанов К. Экспрессное определение цинка в шлаках методом обратного рассеяния бета излучения// Сб.: Годичн. науч.-исслед. и проект.-констр. ин-та цвет. металлургии. – 1974. – № 10. – С. 157–166.

85. Экспрессный анализ олова методом обратного рассеяния бета излучения/ Н. Бычвара, Ж. Караманова, И. Стоянова и др.// Труды науч.-исслед. и проект. ин-та рудодобычи и обогащения. – 1971. – № 10. – С. 141–148.

86. Контроль состава оловяно-свинцовых покрытий методом обратного рассеяния бета излучения// Заводская лаборатория. – 1972. – Т. 33, № 6. – С. 717–718.

87. Vavakrichnan B.R. Balasibramanianv Analisis of the heavu element in allous and ores vi beta-rau vaksatterind// Mater Elaviat. – 1967. – V. 25, № 7. – P. 173–176.

88. Iorski L., Lubecki A., Szubka metoda oznaczania woltrami w stalach

pnzez pomiar wstecznedo rozproszenico czastek beta// Anal. Chim. Acta. – 1965. – V. 10, № 2. – P. 191–197.

89. Козько В.С. Определение молибдена в концентратах по обратному рассеянию бета лучей// Науч. труды Магнитогорского горно-металлург. ин-та. – 1968. – Вып. 45. – С. 69–72.

90. Кантер А.И. Радиометрические методы анализа на Тырнаузком горно-металлургическом комбинате// Сб.: Химия и технология молибдена и вольфрама. – Нальчик. – 1971. – Вып. 1. – С. 79–86.

91. Мамиконян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгено-радиометрического анализа. – М.: Атомиздат, 1976. – С. 23–25.

92. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгено-радиометрический анализ. – М.: Атомиздат, 1973. – С. 5–6.

93. Якубович А.Л. Рентгенорадиометрический метод элементного анализа// Сб.: Аналитический контроль производства в цветной металлургии. – М., 1971. – С. 33–37.

94. Мейер В.А., Кудрявцев Ю.И., Нахабцев В.С. Учет влияния вещественного состава исследуемой среды в рентгенорадиометрическом каротаже по спектральным отношениям по вмещающих породах// Вестник ЛГУ. Серия «Геолог. и географ.». – 1967. – Вып. 2, № 2. – С. 73–82.

95. А.с. 193139 СССР, МКИ G 01 N 22/223. Способ рентгенорадиометрического анализа элементного состава руд и минералов/ А.Л. Якубович и др. (СССР). – Заявл. 19.07.63. – Бюл. № 6. – С. 115.

96. Никитин В.Н., Оболенцев Л.А. О возможности определения серебра рентгенорадиометрическим методом// Труды Центр. науч.-исслед. геологоразвед. ин-та цвет., редких и благородных металлов. – 1971. – Вып. 97. – С. 169–174.

97. Определение свинца, цинка и меди рентгенорадиометрическим методом с применением промежуточных мишеней при 2-х ступенчатом способе возбуждения/ С.М. Пржиялговский, Г.Л. Журавлев, Г.И. Цамерян и др.// Сб.: Совершенствование технологии производства цветных металлов. – М., 1970. – С. 90–94.

98. Watt L.S. Radioisotope detector-rodicator assem vliiss in X-rau fliorescence analisis for copper and zinc in iron-rich minerals// Inst. L. Appl. Radiat. and Isotop. – 1972. – V. 23, № 6. – P. 257–264.

99. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгено-радиометрический анализ. – М.: Атомиздат, 1973. – С. 162–167.

100. Рентгеновский полупроводниковый спектрометр СРП-1/ Д.А. Гоганов, В.И. Захарченко, Г.М. Талай и др.// Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – 1974. – Вып. 14. – С. 75–79.

101. О применении германий-литиевого полупроводникового спектрометра в рентгенорадиометрическом анализе тяжелых элементов/ Г.Е. Колесов, Л.И. Шмонин, М.Б. Энкер и др.// Сб.: Прикладная и теор. физика. – Алма-Ата. – 1974. – Вып 6.

102. Якубович А.Л., Остроумов Г.В. Рентгенорадиометрический анализ - вчера, сегодня, завтра // В сб. Минеральное сырьё. - М.: ВИМС, 2000. - № 8. - С. 53-57.

103. Пшеничный Г.А., Каминский Е.Ю., Леман Е.П., Калинин Б.Д., Бакчеван В.В. Состояние и перспективы развития методов рентгенофлуоресцентного анализа вещества в лабораторных и полевых условиях их применения // Российский геофизический журнал. - 2002, № 29-30. - С. 34-51.

104. Разработка системы комплексного контроля химического состава продуктов гидрометаллургического производства УзКТЖМ: Отчет о НИР № 174-75-084/ Чирчикский филиал ВНИИТС. – Гос. рег. № 75006575. – Чирчик, 1977. – 149 с.

105. Смагунова А.Н., Шестаков В.А. Рентгенофлуоресцентные методы // В кн. Аналитическая химия металлов платиновой группы. С. 441-463 / Сборник обзорных статей. - Сост. и ред. Ю.А. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М., 2003. – М.: Едиториал УРСС. – 592 с.

106. Revenko A.G. X-Ray Fluorescence Analysis in Russia: Its Present and Perspective // Proc. 8-th Anal. Russian-German-Ukrainian Symposium (AR-GUS). - Hamburg, Germany, 2003. - P. 127-137.

107. Брытов И.А., Межевич А.Н. Рентгеновские аналитические приборы НПП "Буревестник" // Научное приборостроение. - 1999. - Т. 9, № 4. - С. 5-11.

108. Радиоизотопная установка для экспрессного и автоматического определения содержания вольфрама в сливных маточниках при непрерывном осаждении искусственного шеелита/ С.А. Бибинов, А.Ч. Ким, В.Д. Петренко и др.// Всесоюз. науч. конф. Вузов СССР «Физика горных пород и процессов»: Тез. докл. – М.: МГИ, 1971. – С. 329.

109. Романенко Н.Н., Бибинов С.А., Ким А.Ч. Определение рения в молибденовой шихте методом обратного рассеяния бета-частиц// II Респ. конф. молодых физиков: Тез. докл. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1974. – 227–228.

110. Бибинов С.А., Ким А.Ч., Кузьменко В.Г. Экспрессное определение кобальта и рения в шихте// Респ. науч.-техн. конф. «Новые и усовершенствованные методы контроля продуктов цветной металлургии Средней Азии»: Тез. докл. – Алмалык, 1974. – С. 53–55.

111. ГОСТ 11884.1-78. Концентрат вольфрамовый. Методы анализа.

112. Технические условия на сплавы МР-47. Методы анализа ТУ 48 49-303-79.

113. Экспрессное определение вольфрама и молибдена в молибденовых кеках радиоизотопным флуоресцентным методом/ Л.Б. Нуштаева, С.А. Бибинов, А.Ч. Ким, и др.// II Респ. конф. молодых физиков: Тез. докл. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1974. – С. 231.

114. Рентгенофлуоресцентный анализ состава вещества при производстве тугоплавких изделий/ С.А. Бибинов, Д.И. Блинков, А.Ч. Ким и др.//

Науч.-техн. конф. «Новые и усовершенствованные методы контроля продуктов цветной металлургии Средней Азии»: Тез. докл. – Алмалык, 1974. – С. 104–105.

115. Экспрессное рентгенорадиометрическое определение иттрия в вольфраме/ Л.Б. Нуштаева, С.А. Бибинов, А.Ч. Ким и др.// II Респ. конф. молодых физиков: Тез. докл. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1974. – С. 224.

116. Anderman Kemp L.W. Scattered x-raus as internal standards in x-ray emission spectroscopy// Anal. Chem. – 1958. – V. 30, № 8. – P. 1306–1309.

117. А.с. 171482 СССР, МКИ G 01 N 23/223 / В.А. Мейер, В.С. Нахабцев (СССР). – 1965. – Бюл. № 11. – С. 52.

118. Очкур А.П., Большаков А.Ю. К теории и методике рентгенорадиометрического анализа руд тяжелых металлов в естественном замечании// Вопр. рудн. геофиз. – 1965. – Вып. 6. – С. 49–57.

119. Колесников Б.Е., Кохов Е.Д., Лаврентьев Ю.Д. Рентгенорадиометрический анализ по способу стандарта-фона с выделением некогерентно рассеянного излучения сбалансированными фильтрами// Сб.: Радиационная техника. – М.: Атомиздат. – 1973. – Вып. 9. – С. 259–266.

120. Учет изменения вещественного состава сложных сред при рентгенофлуоресцентном анализе по способу стандарта-фона/ Г.А. Пшеничный, В.А. Майер, К.С. Катеринов, А.В. Бактиаров// Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – Л.: Машиностроение. – 1972. – Вып. 10. – С. 121–131.

121. Бахтияров А.В., Сериков И.В. Рассеяние рентгеновского излучения в условиях рентгеноспектральных измерений// Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – Л.: Машиностроение. – 1977. – Вып. 19. – С. 3–13.

122. Ленин С.С., Сериков И.В. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ геологических порошковых проб методом стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния// Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – Л.: Машиностроение, 1969. – С. 161–167.

123. Бахтияров А.В., Николаев В.П., Мешевич А.Н. Исследование применимости стандарта фона при определении элементов в легких средах рентгенофлуоресцентном методом// Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – Л.: Машиностроение. – 1974. – Вып. 13. – С. 140–152.

124. Друзь В.В., Блохин М.А. Экспрессное рентгеноспектральное определение содержания элемента в переменном наполнителе// II Респ. науч.-тем. конф. по применению физ. экспрессных методов анализа руд, рудных смесей, шлаков и сталей на основные элементы: Сб. трудов. – Коммунарск, 1968. – С. 24–26.

125. Боченин В.И. Снижение помех при радиоизотопном рентгенофлуоресцентном анализе методом стандарта-фона// Заводская лаборатория. – 1975. – Т. 41, № 7.

126. Рентгеноспектральное определение произвольных содержаний элементов с большими и средними атомными номерами способом стан-

дарта-фона/ А.В. Конев, Э.В. Григорьев, Н.Е. Суховольская и др.// Журнал аналитической химии. – 1986. – Т. 41, № 4. – С. 597–604.

127. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – С. 336.

128. Якубович А.Л., Зайцев Е.И. и др. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. – М.: Атомиздат, 1973. – С. 40.

129. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982. – 376 с.

130. Вайнштейн Э.Е. Методы количественного рентгеноспектрального анализа. – М., 1959. – 254 с.

131. Кузин В.Ф., Михайленко Н.П., Филонов В.А. Рентгенорадиометрический экспресс-анализ молибдена в продуктах технологической переработки руд// Известия вузов. Геология и разведка. – 1979. – № 11.

132. А.с. 1040389 СССР, МКИ G 01 N 23/223 / А.Ч. Ким, Э.Н. Фариков (СССР). – 1983. – Бюл. № 33. – С. 181.

133. Смирнов В.Н., Ушакова М.И., Новиков А.М. Определение меди и молибдена в медно-молибденовых рудах и продуктах их обогащения рентгенорадиометрическим методом с источником излучения// Сб. науч. трудов НИИ цвет. мет. – 1971. – № 34. – С. 125–130.

134. Жабин Е.Г., Крампит И.А. Рентгенорадиометрический флуоресцентный метод определения молибдена в рудах// Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1974. – С. 259–262.

135. А.с. 330381 СССР, МКИ G 01 N 32/22. Способ рентгеноспектрального флуоресцентного анализа растворов и суспензии/ И.Г. Демьяников, В.И. Ладысь (СССР). – Заявл. 10.02.69. – Бюл. № 7. – С. 136.

136. Пат. 4242 Узбекистан. Способ рентгенорадиометрического определения концентрации элемента в веществе/ П.М. Косьянов., А.Ч. Ким, Р.М. Михридинов (Узбекистан). – Заявл. 29.11.95. // бюл. Новости науки. – 1997. – № 1.

137. Разработка радиоизотопных методик и аппаратуры для анализа вольфрамовой и молибденовой продукции/ П.М. Косьянов, Р.М. Михридинов, А.Ч. Ким, С.А. Блинков// I Респ. конф. «Радиоизотопы и их использование»: Тез. докл. – Ташкент, 1995. – С. 102.

138. Препарирование проб в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе/ А.Н. Смагунова, Т.Н. Гуничева, В.Г. Обольянинова и др.// Сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – 1973. – Вып. 12. – С. 243–264.

139. Стахеев Ю.И., Кузнецова Ю.Н. Неоднородность химического состава вещества и точность аналитических методов// Заводская лаборатория. – 1970. – Т. 36, № 1. – С. 1–7.

140. Кузнецов Ю.Н., Стахеев Ю.И. Механизация и автоматизация операции эмиссионного спектрального анализа порошков// Заводская лаборатория. – 1969. – Т. 35, № 4. – С. 435–442.

141. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – С. 145–147.

142. Никольский А.П., Кочмола Н.М., Юкса Л.К. Сравнение кристалл-дифракционного и бездифракционного методов рентгеноспектрального анализа железнорудных смесей// Заводская лаборатория. – 1979. – Т. 45, № 12. – С. 1107–1109.
143. Метелев А.Ю., Зеленский Ю.В. О повышении воспроизводимости рентгенорадиометрического анализа в «тонких слоях»// Заводская лаборатория. – 1982. – Т. 48. – № 11. – С. 40–41.
144. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржилговский С.М. Ядернофизические методы анализа минерального сырья. – М.: Атомиздат, 1973. – С. 237–240, 271.
145. Разработка методики определения вольфрама в сливных маточниках для контроля процесса осаждения искусственного шеелита/ С.А. Бибинов, А.Ч. Ким, В.Д. Петренко и др.// В кн.: Прикладная ядерная физика. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1973. – Ч. II. – С. 167–169.
146. Метод определения степени вскрытия молибденита при рентгенорадиометрическом анализе/ С.А. Бибинов, В.П. Гладышев, А.С. Ярмолик, Ким А.Ч. и др.// Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50, № 2. – С. 12–13.
147. Патент 4243 Узбекистан. Способ изготовления стандартных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа/ Д.И. Блинков, Т.И. Михайлусова, П.М. Косьянов (Узбекистан). – Заявл. 29.11.1995// бюл. Новости науки. – 1997. – № 1.
148. Современные экстракционно-сорбционные методы разделения цветных металлов. – М., 1972. – Ч. II.
149. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1976. – Т. II. – 480 с.
150. Плотников В.И. Кочетков В.Д. Соосаждение вольфрама с гидроокисями металлов// Журнал аналитической химии. – Т. XIII. – Вып. 1. – М.: Наука. – 1968. – С. 203.
151. Павлов Б.А. Терентьев А.П. Курс органической химии. – М.: Химия, 1968. – С. 219–280.
152. Мазуренко Е.А. Справочник по экстракции. – Киев: Техника, 1972. – С. 257–260.
153. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Metallurgia, 1970. – С. 55–57.
154. Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. – Л.: Недра, 1975. – 399 с.
155. Alexander L., Klug H.P. Basic aspects of X-ray absorption// Anal. Chem. – 1948. – № 10. – P. 20.
156. Copeland L.E., Bragg R.H. Quantitative X-ray diffraction analysis// Anal. Chem. – 1958. – V. 30, № 2. – P. 196–201.
157. Peter E., Kalman A. Quantitative X-ray analysis of crystalline multicomponent systems// Acta Chem. Acad. Sci. Hung. – 1964. – V. 41, № 4. – P. 244–248.

158. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. – М.: ИЛ, 1961. – 364 с.
159. Бардоши Д. Метод количественного минералогического анализа бокситов и латеритов с помощью рентгеновского дифрактометра// Литология и полезн. ископ. – 1968. – № 6. – С. 125–139.
160. Будько И.А. Методика рентгеновского количественного анализа халькопирита в медно-никелевых рудах// Обогащение руд. – 1966. – № 3. – С. 39–42.
161. Герасимов В.Н., Лебедева Г.В., Франк-Каменецкий В.А. О возможности использования дифракции, рентгеновских лучей для количественного анализа глинистых поликомпонентных систем// Вопр. минералогии осадоч. образований. – Львов. – 1966. – Кн. 7. – С. 32 – 47.
162. Герасимов В.Н. К количественному анализу поликомпонентных систем// Уч. зап. науч.-исслед. ин-та геологии Арктики. – 1967. – Вып. 10. – С. 223–226.
163. Герасимов В.Н. Возможности и ограничения безэталонного метода анализа бинарной системы// Аппаратура и методы рентген. анализа. – 1970. – Вып. 7. – С. 146–149.
164. Горбунова З.Н. Рентген-дифрактометрический метод определения карбонатов, кварца и других минералов осадка// Литология и полезн. ископ. – 1969. – № 2. – С. 125–130.
165. Косьянов П.М. Исследование и разработка способа учета матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе вещества в продуктах вольфрамового и молибденового производства: Дис. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 1998. – 154 с.
166. Косьянов П.М. Учет матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе// Контроль. Диагностика. – М.: Машиностроение. – 2001. – № 7. – С. 8–10.
167. Патент № 2217733 Россия, МКИ G 01 N 23/223. Способ определения концентрации элемента в веществе сложного химического состава/ П.М. Косьянов (Россия). – Заявл. 27.11.2003// Открытия. Изобретения. – № 33.
168. Патент № 2255328 Россия, МКИ G 01 N 23/20. Способ определения концентрации фазы в веществе сложного химического состава/ П.М. Косьянов (Россия). – Заявл. 10.06.2004// Открытия. Изобретения. – № 18.
169. Косьянов П.М. «Учёт матричного эффекта при количественном рентгенофазовом анализе», Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №9. 2004. С. 29-32.
170. Косьянов П.М. «Учёт матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе вещества сложного химического состава», Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №4. 2005. С. 15-19.
171. Косьянов П.М. «Бездисперсионный рентгенорадиометрический анализ вещества при помощи дополнительного поглотителя», Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №5. 2005. С. 12-15.

172. Косьянов П.М. «Новое направление количественного рентгенофазового анализа», Сборник трудов первой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, Том 1. 2005. С 125-127.

173. Косьянов П.М. «Математическая модель способа рентгенофлуоресцентного анализа с вспомогательным поглотителем из анализируемого вещества», Известия Челябинского научного центра. Выпуск 1 (27). 2005.

174. Косьянов П.М. «Рентгенорадиометрический метод определения элементов в ионитах», Известия Челябинского научного центра. Выпуск 2 (28). 2005.

175. Косьянов П.М. «Учёт матричного эффекта при количественном рентгеновском анализе неорганического вещества», монография. Челябинск. Изд-во ЮУрГУ, 2005. 170 С.

176. Патент № 2362149 Российская Федерация, МПК:G 01 N23/20; G 01 N23/223. Способ определения концентрации элемента и фазы, включающий данный элемент, в веществе сложного химического состава/ Косьянов П.М. Заявл. 09.01.2008// Открытия. Изобретения. 2009. № 20.

177. Косьянов П.М. «Quantitative X-ray powder simultaneous fluorescence and diffraction analysis with account of matrix effect», 2nd International Conference «X-Ray Analysis», Ulaanbaatar, Mongolia. 2009. С 137-141.

178. Косьянов П.М. «Способ одновременного определения концентрации элемента и фазы, в веществе сложного химического состава», Контроль. Диагностика. Москва. № 2. 2010. С.62-64.

179. Косьянов П.М. «Одновременное определение концентраций элемента и фазы, включающий данный элемент, в веществе сложного химического состава», Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Москва. №5. 2010. С. 30-32.

180. Косьянов П.М., Клочков А.А. «Способ одновременного определения концентрации элемента и фазы, в веществе сложного химического состава», Труды международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии», Санкт-Петербург. 2011. С.157-159.

181. Косьянов П.М., Клочков А.А., Матейко А.И., /«Компьютерная модель учета матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе с использованием дополнительного поглотителя». Труды международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург. 2011.) С. 154-157.

182. [Лукьянова Е.Г.](#), [Подолько С.В.](#) Численное моделирование трансформации рентгеновского излучения в объектах с учетом влияния факторов на угловое распределение фотонов. /Препринт ИПМ № 6, - М.: Издательство ИПМ, 2004.

183. Гайтлер В. Квантовая теория излучения, - М.: ИИЛ, 1956. [W. Heitler. The quantum theory of radiation (At the clarendon press, Oxford, 1954. ИЛ, Moscow, 1956)].
184. Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика, - М.: Наука, 1981.
185. Шпольский. Э.В. Атомная физика. Т.1. - М.: Наука, 1974.
186. Моррисон Д. Физические методы анализа следов элементов. - М.: Мир. 1967. [G. Morrison. Trace analysis physical methods (A division of John Wiley and Sons, New York - London – Sydney, 1965. Mir, Moscow, 1967)].
187. Косьянов П.М. «Комптоновское рассеянное излучение в рентгеновском анализе вещества». // Прикладная физика. Москва. 2012. №4. С. 15-23.
188. Косьянов П.М. «Новый метод экспериментальной оценки, достоверности теории взаимодействия фотонов с электронами атомов.// Инженерная физика». Москва. 2014. №9. С. 17-23.
189. Косьянов П.М. «Новый метод определения отношения числа электронов отдачи к числу фотоэлектронов».// Контроль. Диагностика. Москва. 2015. № 11. С. 28-33.
190. Косьянов П.М. «Метод определения потоков электронов в конденсированных средах, возникающих при гамма облучении», Прикладная физика. Москва. №2. 2016. С. 10-16.
191. Косьянов П.М. «Объяснение расхождения теории и опыта описывающие взаимодействие световых квантов с электронами атомов», Материалы XLVIII международной научно-практической конференции «Научная дискуссия: инновации в современном мире» Москва 2016 . № 4 (47). С. 9-19

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

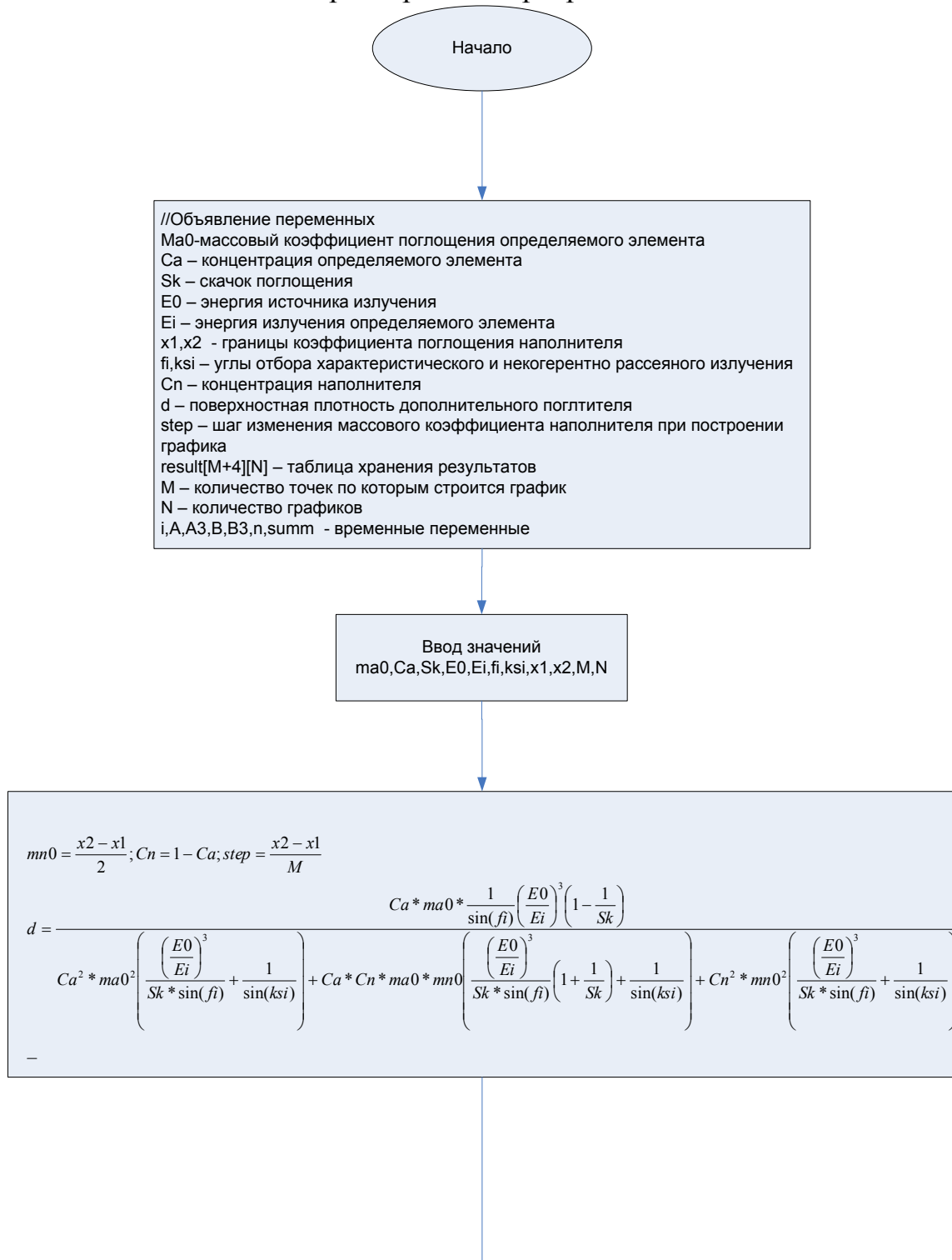
Характеристики изотопов, используемых в качестве источников низкоэнергетического γ - и рентгеновского излучения в рентгенорадиометрическом анализе					
Изотоп	Период полураспада	Тип распада, энергия частиц (МэВ) и выход, %	Энергия γ - и рентгеновского излучения, кэВ	Максимальная удельная активность	Атомные номера возбуждаемых элементов
$^{3}\text{H}/\text{Ti}$ $^{3}\text{H}/\text{Zr}$	12,3 года 12,3 года	β - 0,018 (100%) β - 0,018 (100%)	4,5 К-излучение Ti тормозное до 18 кэВ 2,05 L-излучение Zr тормозное до 18 кэВ	2,6 Ки/см ² 2,6 Ки/см ²	13—21 (К-серия) 37—52 (L-серия) 12—30 (К-серия) 37—71 (L-серия)
$^{35}\text{S}/\text{Ba}$	87 дней	β - 0,167 (100%)	32,3 К-излучение Ba тормозное до 167 кэВ	8 Ки/г	35—53 (К-серия) 82—92 (L-серия)
^{55}Fe	2,6 года	Э. 3. (100%)	5,9 К-излучение Mn	1 Ки/г	13—24 (К-серия) , 40—58 (L-серия)
^{57}Co	270 дней	Э. 3. (100%)	14 (8%) 122 (89%) 136 (9%) 700 (слабая) 6,4 К-излучение Fe	0,5 Ки/мл	64—92 (К-серия)

Изотоп	Период полураспада	Тип распада. энергия частиц (МэВ) и выход, %	Энергия - γ - и рентгеновского излучения, кэВ,	Максимальная удельная активность	Атомные номера возбуждаемых элементов
75Se	121 день	Э. З. (100%)	66(1%) 96(3%) 124 (15%) 138 (54%) 203(2%) 209(56%) 281 (23%) 308(1%) - 405(12%)	0,5 Ки/г	73-92 (К-серия)
85Kr/C	10,7 года	β^- 0,15 (0,41%) 0,672(99,6%)	517(0,41%)	1 Ки/г	50—92 (К-серия)
90Sr/90Y (с мишенями из Al, Pb, U и др.)	28 лет	β^- 0,546 (100%) Sr 0,510(0,02%) Y 2,260 (99,98%) Y	Тормозное излучение до 2200 кэВ, характеристическое излучение мишени	12 Ки/г	50—92 (К-серия)
93Mo	2600 лет -	Э. З. (100%)	17 К-излучение Nb	—	20-35 (К-серия) 45—81 (L-серия)
109Cd	470 дней	Э. З. (100%)	88(4%) 22,6 К-излучение Ag	20 мКи/мл	22—42 (К-серия) 74-92 (L-серия)
119Sn	250 дней	И. П.	65(1%) 24(слабая) 25 К-излучение Sn	10 мКи/г	22—42 (К-серия) 72—92 (L-серия)
125 I	60 дней	Э. З. (100%)	35(7%) 27 7 К-изл учение Te	—	26—48 (К-серия) 74—92 (L-серия)
139Ce	140 дней	Э. З.(100%)	166(79%) 34 К-излучение La	20 мКи/мл	74-92 (К-серия)
145 Sm	340 дней	Э. З. (100%)	61 (14%) 39 К-излучение Pm	—	38—56 (К-серия)
147Pm (с различными мишенями)	2,7 года	β^- 0,100(0,01%) 0,225(100%)	39 К-излучение Pm Тормозное до 225 кэВ, характеристическое излучение мишени	10 Ки/г	25—56 (К-серия)
153Gd	236 дней	Э. З.(100%)	70 (2%) 83(слабая) 89 (слабая) 97 (14%) 103 (33%) 173 42 К-излучение Eu	250 мКи/г	40—83 (К-серия)

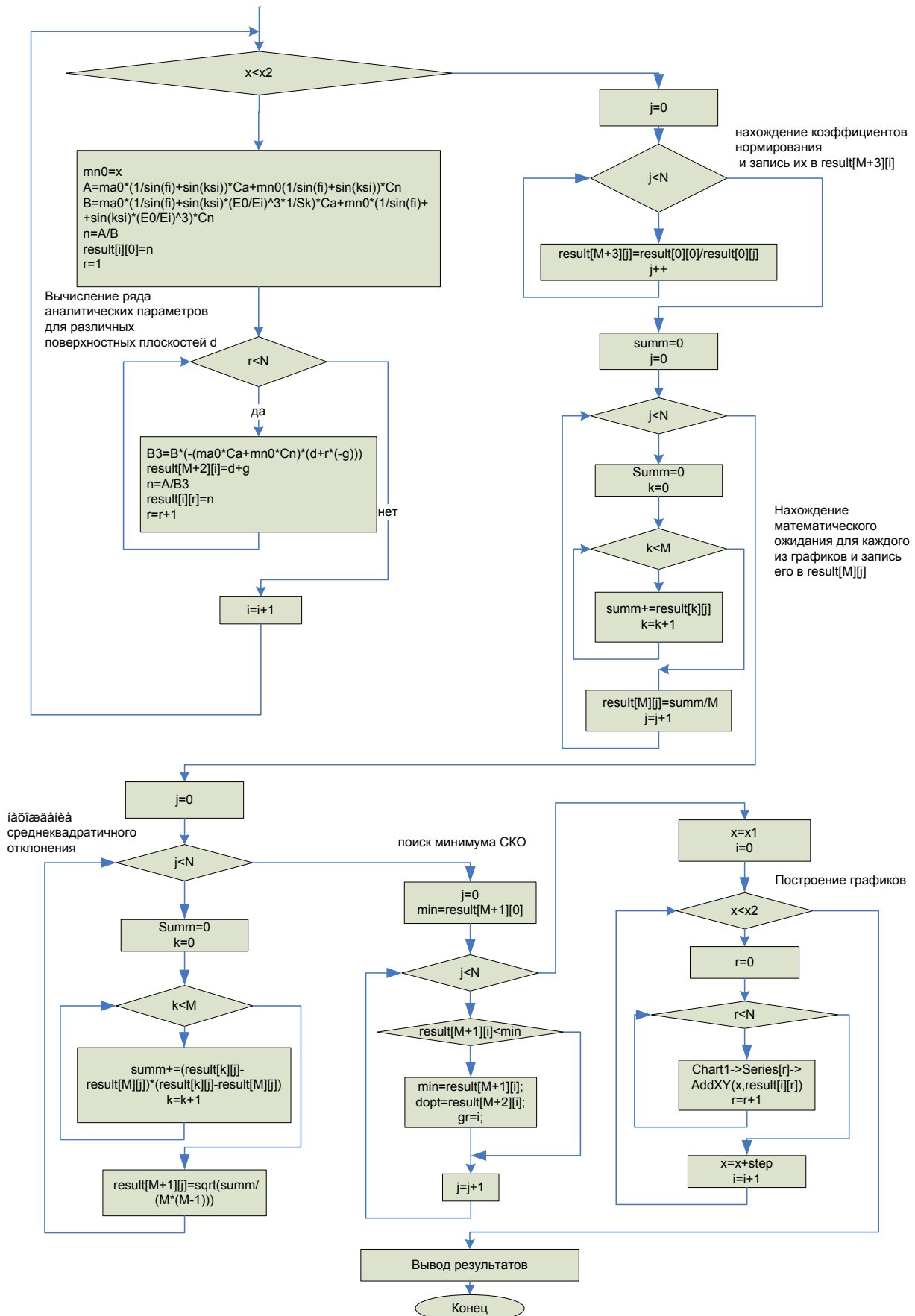
Изотоп	Период	Тип распада, энергия частиц (МэВ) и выход, %	Энергия γ - и рентгеновского	Максимальная удельная активность	Атомные номера
155Eu	1,7 года	β - 0,15(30%) 0,16(40%) 0,19(10%) 0,25(20%)	61 (24%) 87 (72%) 100 (30%) 106 (28%) 125 (17%) 132 (6%) 43 К-излучение Gd	100 мКи/мл	45—82 (К-серия)
170Tm	129 дней	β -0,88 (22%) 0,97 (78%) Э. 3. (0,15%)	84 (3%) 52 К-излучение Yb	2,5 Ки/г	40—80 (К-серия)
181W	140 дней	Э. 3. (100%)	136 (слабая) 152 (слабая) 58 К-излучение Ta 8 L-излучение Ta	20 мКи/мл	40—&7 (К-серия)
195Au	185 дней	Э. 3. (100%)	31(1%) 99(4%) 129 (слабая) 67 К-излучение Pt 9 L-излучение Pt	10 мКи/мл	45—67 (К-серия)
192Ir	74 дня	Э. 3. (5,5%) β - 0,1 (0,5%) 0,240 (15%) 0,535 (38%) 0,670 (41%)	Тормозное до 670 кэВ 136 (0,16%) 485 (4,3%) 174(0,6%) 510 (анниг.) 201(0,6%) 588 (6,3%) 206(3,4%) 604 (11%) 283(2,5%) 613 (7,5%) 296(28,6%) 745 (0,05%) 308(29%) 785 (0,07%) 316(81,8%) 885 (66%) 375(1%) 1060 (0,1%) • 417(1,3%) 1157 (0,08%) 440(0,5%) 1360 (0,006%) 468(56,5%)		80—92 (К-серия)
204Tl	3,4 года	Э. 3. (2,6%) β - 0,760 (97,4%)	Тормозное до 760 кэВ 71 К-излучение Hg	60 мКи/г	56—74 (К-серия)
210Pb	22 года	β -0,017 (85%) 0,063 (15%)	47 (5%) 11—14 L-пзлучение Bi Тормозное до 1170 кэВ	—	20—30 (К-серия) 50—79 (L-серия)
238Pu	86 лет	α - 5,45 (28%) 5,495 (72%)	(13—17) L-излучение U 43,5 (28%)	100 мКи/г	20—35 (К-серия) 50—82 (L-серия)
241Am	458 лет	α - 5,48 (85%) 5,44 (12,8%) 5,38 (1,7%)	(14—18) L-излучение Np 20,9 26 (3%) 60 (40%)	2 Ки/г	40—65 (К-серия)

Программа расчёта оптимальной поверхностной плотности дополнительного поглотителя

Алгоритм работы программы



ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (продолжение)




```

/* Модуль основной формы */
#include <vcl.h>
#pragma hdrstop
#include<math.hpp>
#include "Unit1.h"
#include "Unit2.h"
#include "Unit3.h"
#include "Unit4.h"
#include "Unit5.h"
#include "Unit6.h"
//-----
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TForm1 *Form1;
//-----
__fastcall TForm1::TForm1(TComponent* Owner)
: TForm(Owner)
{
}
/* Объявление глобальных переменных */
AnsiString source,element;
float Eopt;
float E0,E00,Mu,Ei,Sk;
void clearStr(TStringGrid *str); // прототип функции очистки StringGrid

/* формирование запроса на выборку состава вещества */
void __fastcall TForm1::DBGrid1CellClick(TColumn *Column)
{
ADOQuery1->Active=false;
ADOQuery1->SQL->Clear();
ADOQuery1->SQL->Add("SELECT elements.Name, koncenracia.Koncentr_min, koncenracia.Koncentr_max,elements.E,elements.Sk");
ADOQuery1->SQL->Add("FROM elements INNER JOIN (materials INNER JOIN koncenracia ON materials.ID_material = koncenracia.ID_material) ON elements.ID_element = koncenracia.ID_element");
ADOQuery1->SQL->Add("WHERE (materials.Name='"+DBGrid1->SelectedField->AsString+"'");
ADOQuery1->SQL->Add("ORDER BY materials.Name DESC;");
ADOQuery1->Active=true;
Label2->Caption=DBGrid1->SelectedField->AsString;
}

/* описание функции очистки StringGrid
void clearStr(TStringGrid *str)
{
int i,j;
for (i=1; i< str->RowCount; i++ )
for (j=0; j< str->ColCount; j++)

```

```

str->Cells[j][i]=""
}

void __fastcall TForm1::N3Click(TObject *Sender)
{
Form2->Caption="Химические элементы";
Form2->Show();
}
void __fastcall TForm1::N4Click(TObject *Sender)
{
Form3->Show();
}
void __fastcall TForm1::N6Click(TObject *Sender)
{
Form4->Show();
}
void __fastcall TForm1::N5Click(TObject *Sender)
{
Form5->Show();
}

/* функция открытия формы для построения графиков */
void __fastcall TForm1::SpeedButton6Click(TObject *Sender)
{
for(int i=0;i<Form6->Chart1->SeriesCount();i++)
{
Form6->Chart1->Series[i]->Clear();
}
Form6->Show();
Form6->Edit1->Text= Label16->Caption;
Form6->Edit2->Text= FloatToStr(StrToFloat(Label18->Caption)/100);
Form6->Edit3->Text= Label20->Caption;
Form6->Edit8->Text= Label10->Caption;
Form6->Edit9->Text= Label9->Caption;
Form6->Edit4->Text=E00;
Form6->Edit5->Text=Ei;
}

void __fastcall TForm1::SpeedButton4Click(TObject *Sender)
{
SpeedButton4->Enabled=false;
DBGrid1->DataSource=DataSource1;
Label1->Caption="";
Label2->Caption="";
Label14->Caption="";
Label16->Caption="";
Label18->Caption="";
Label20->Caption="";
DBGrid1->Columns->Items[0]->Title->Caption="Вид анализируемой продукции";
}

```

```

void __fastcall TForm1::ToolButton1Click(TObject *Sender)
{
  StatusBar1->SimpleText=GetLongHint(ToolButton1->Hint);
  Panel2->Visible=true;
}
//-----
void __fastcall TForm1::ToolButton3Click(TObject *Sender)
{
  Form2->Caption="Химические элементы";
  Form2->Show();
}

void __fastcall TForm1::ToolButton4Click(TObject *Sender)
{
  Form3->Show();
}
//-----
void __fastcall TForm1::ToolButton5Click(TObject *Sender)
{
  Form5->Show();
}
//-----
void __fastcall TForm1::SpeedButton3Click(TObject *Sender)
{
  Panel1->Visible=true;
  Panel3->Visible=false;
}
//-----
/* запрос на ввод концентрации */
void __fastcall TForm1::SpeedButton8Click(TObject *Sender)
{
  if (DBGrid1->DataSource==DataSource2)
  {
    AnsiString konce;
    InputQuery("Введите концентрацию исследуемого элемента", "Введите значение от
"+ADOQuery1->FieldByName("koncentr_min")->AsString+" до "+ADOQuery1->FieldByName("koncentr_max")->AsString+" %" , konce);
    while (1)
    {
      try
      {
        if((StrToFloat(konce)>=ADOQuery1->FieldByName("koncentr_min")->AsFloat)&&(StrToFloat(konce)<=ADOQuery1->FieldByName("koncentr_max")->AsFloat))
          break;
        else
          { ShowMessage("Введите число, лежащее в заданных границах");
            InputQuery("Введите концентрацию исследуемого элемента", "Введите значение от"+ADOQuery1->FieldByName("koncentr_min")->AsString+" до "+ADOQuery1->FieldByName("koncentr_max")->AsString+" %" , konce);
          }
      }
    }
    catch ( ... )
  }
}

```

```

{
ShowMessage("Введите действительное число");
InputQuery("Введите концентрацию исследуемого элемента", "Введите значение от
"+ADOQuery1->FieldByName("koncentr_min")->AsString+" до "+ADOQuery1-
>FieldByName("koncentr_max")->AsString+" %", konce);
}
}

Form1->ClientHeight=750;
Form1->ClientWidth=730;
Panel2->Visible=false;
Panel3->Visible=true;
element=DBGrid1->SelectedField->AsString;
Label18->Caption=konce;
Label22->Caption="%";
Label20->Caption=FloatToStr(SimpleRoundTo(ADOQuery1->FieldByName("Sk")-
>AsFloat,-5));
ADOQuery2->Active=false;

/* запрос на получение списка источников излучений и их энергий для исследуемого
элемента */

ADOQuery2->SQL->Clear();
ADOQuery2->SQL->Add("SELECT source.Name, source.E0, mu.mu, elements.E, ele-
ments.Sk");
ADOQuery2->SQL->Add("FROM source INNER JOIN (elements INNER JOIN mu ON el-
ements.ID_element = mu.ID_element) ON source.ID_source = mu.ID_source");
ADOQuery2->SQL->Add("WHERE (elements.Name='"+element+"')");
ADOQuery2->Active=true;
int i=1;
double min,m;
if (ADOQuery2->IsEmpty())
{
ShowMessage ("Ошибка ");
}
else
{
/* Нахождение оптимального источника излучения по Rd-критерию */

Sk=ADOQuery1->FieldByName("Sk")->AsFloat;
Ei=ADOQuery1->FieldByName("E")->AsFloat;
Label1->Caption=element+" (" +FloatToStr(Ei)+" эВ)";
ADOQuery2->First();
Mu=ADOQuery2->FieldByName("Mu")->AsFloat;
E0=ADOQuery2->FieldByName("E0")->AsFloat;
source=ADOQuery2->FieldByName("Name")->AsString;
E00=ADOQuery2->FieldByName("E0")->AsFloat;
min=1/Mu*E0*E0*E0/Ei/Ei/Ei*(1-1/Sk);
for(ADOQuery2->First(); !ADOQuery2->Eof; ADOQuery2->Next())

```

```

{
E0=ADOQuery2->FieldByName("E0")->AsFloat;
Mu=ADOQuery2->FieldByName("Mu")->AsFloat;
m=1/Mu*E0*E0*E0/Ei/Ei/Ei*(1-1/Sk);
if(min<1)
{
if(m>min)
{
min=m;
source=ADOQuery2->FieldByName("Name")->AsString;
E00=ADOQuery2->FieldByName("E0")->AsFloat;
}
else if ( (abs(m)-1) < (abs(min)-1) )
{
min=m;
source=ADOQuery2->FieldByName("Name")->AsString;
E00=ADOQuery2->FieldByName("E0")->AsFloat;
}
}
else
{
if((m<min)&&(m>1))
{
min=m;
source=ADOQuery2->FieldByName("Name")->AsString;
E00=ADOQuery2->FieldByName("E0")->AsFloat;
}
}
i++;
}
Eopt=min;
Label14->Caption=source; /* оптимальный источник излучения
Label21->Caption="("+FloatToStr(SimpleRoundTo(E00,-5))+ "эВ)";
}

/* Запрос на получение массового коэффициента поглощения анализируемого вещества
*/
ADOQuery3->Active=false;
ADOQuery3->SQL->Clear();
ADOQuery3->SQL->Add("SELECT mu.mu");
ADOQuery3->SQL->Add("FROM source INNER JOIN ((elements INNER JOIN (materials
INNER JOIN koncenracia ON materials.ID_material = koncenracia.ID_material) ON ele-
ments.ID_element = koncenracia.ID_element) INNER JOIN mu ON elements.ID_element =
mu.ID_element) ON source.ID_source = mu.ID_source");
ADOQuery3->SQL->Add("WHERE (elements.name="+element+"");");
ADOQuery3->Active=true;
ADOQuery3->First();
Label16->Caption=ADOQuery3->FieldByName("mu")->AsString;
//-----

```

```

/* извлечение из базы значений массовых коэффициентов наполнителя для оптималь-
ного источника излучения */
ADOQuery3->Active=false;
ADOQuery3->SQL->Clear();
ADOQuery3->SQL->Add("SELECT elements.Name, koncenracia.Koncentr_min, koncenra-
cia.Koncentr_max, source.Name, mu.mu");
ADOQuery3->SQL->Add("FROM source INNER JOIN ((elements INNER JOIN (materials
INNER JOIN koncenracia ON materials.ID_material = koncenracia.ID_material) ON ele-
ments.ID_element = koncenracia.ID_element) INNER JOIN mu ON elements.ID_element =
mu.ID_element) ON source.ID_source = mu.ID_source");
ADOQuery3->SQL->Add("WHERE (source.Name='"+source+"' )AND (materi-
als.Name='"+Label2->Caption+"' )AND (elements.Name NOT LIKE '"+Label1-
>Caption+"' )");
ADOQuery3->SQL->Add("ORDER BY mu.mu DESC;");
ADOQuery3->Active=true;
i=1;
clearStr(StringGrid1);
StringGrid1->Cells[0][0]="Вещество";
StringGrid1->Cells[1][0]="Мин. концентрация";
StringGrid1->Cells[2][0]="Макс. концентрация";
StringGrid1->Cells[3][0]="Коэффициент поглощения";
StringGrid1->RowCount=ADOQuery3->RecordCount+1;
for(ADOQuery3->First(); !ADOQuery3->Eof; ADOQuery3->Next())
{ StringGrid1->Cells[0][i]=ADOQuery3->FieldByName("elements.Name")->AsString;
StringGrid1->Cells[1][i]=FloatToStr(SimpleRoundTo(ADOQuery3-
>FieldByName("Koncentr_min")->AsFloat,-4));
StringGrid1->Cells[2][i]=FloatToStr(SimpleRoundTo(ADOQuery3-
>FieldByName("Koncentr_max")->AsFloat,-4));
StringGrid1->Cells[3][i]=FloatToStr(SimpleRoundTo(ADOQuery3->FieldByName("mu")-
>AsFloat,-4));
i++;
}
// расчет
// минимального
// и максимального массового
// коэффициента наполнителя

double u=100-StrToFloat(Label18->Caption), max;
min=0;
max=0;
for (int i=1; i< StringGrid1->RowCount; i++)
{ if(StrToFloat(StringGrid1->Cells[2][i])<u)
{
u=u-StrToFloat(StringGrid1->Cells[2][i]);
max+=StrToFloat(StringGrid1->Cells[2][i])/100*StrToFloat(StringGrid1->Cells[3][i]);
}
else
{ max+=u/100*StrToFloat(StringGrid1->Cells[3][i]);
break;
}
}

```

```

}
Label9->Caption=FloatToStr(max);
u=100-StrToFloat(Label18->Caption);
for (int i=StringGrid1->RowCount-1; i>1 ; i--)
{ if(StrToFloat(StringGrid1->Cells[2][i])<u)
{
u=u-StrToFloat(StringGrid1->Cells[2][i]);
min+=StrToFloat(StringGrid1->Cells[2][i])/100*StrToFloat(StringGrid1->Cells[3][i]);
}
else
{ min+=u/100*StrToFloat(StringGrid1->Cells[3][i]);
break;
}
}

Label10->Caption=FloatToStr(min);
}

if (DBGrid1->DataSource==DataSource1)
{
SpeedButton4->Enabled=true;
Label11->Caption="Выберите исследуемое вещество";
ADOQuery1->SQL->Clear();
ADOQuery1->SQL->Add("SELECT elements.Name, koncenracia.Koncentr_min, koncenracia.Koncentr_max,elements.E,elements.Sk");
ADOQuery1->SQL->Add("FROM elements INNER JOIN (materials INNER JOIN koncenracia ON materials.ID_material = koncenracia.ID_material) ON elements.ID_element = koncenracia.ID_element");
ADOQuery1->SQL->Add("WHERE (materials.Name='"+DBGrid1->SelectedField->AsString+"'");
ADOQuery1->SQL->Add("ORDER BY materials.Name DESC;");
ADOQuery1->SQL->SaveToFile("test.txt") ;
ADOQuery1->Active=true;
Label2->Caption=DBGrid1->SelectedField->AsString;
DBGrid1->DataSource=DataSource2;
DBGrid1->Columns->Items[0]->Title->Caption="Химические элементы";
}
}

void __fastcall TForm1::SpeedButton7Click(TObject *Sender)
{
Panel1->Visible=false;
Panel3->Visible=true;
}
//-----
void __fastcall TForm1::SpeedButton5Click(TObject *Sender)
{
Panel3->Visible=false;
Panel2->Visible=true;
}

```

```

//-----
void __fastcall TForm1::ToolButton1MouseMove(TObject *Sender,
TShiftState Shift, int X, int Y)
{
  StatusBar1->SimpleText=GetLongHint(ToolButton1->Hint);
}

/* форма для работы с массовыми коэффициентами элементов */
#include <vcl.h>
#pragma hdrstop
#include "Unit1.h"
#include "Unit2.h"
#include "Unit3.h"
#include "Unit4.h"
//-----
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TForm4 *Form4;
//-----
__fastcall TForm4::TForm4(TComponent* Owner)
: TForm(Owner)
{
}
/*запрос на выборку всех массовых коэффициентов поглощения и источников излу-
чения
void __fastcall TForm4::DBGrid1CellClick(TColumn *Column)
{
  ADOQuery1->Close() ;
  ADOQuery1->SQL->Clear();
  ADOQuery1->SQL->Add("SELECT source.Name, source.E0, mu.mu");
  ADOQuery1->SQL->Add("FROM source INNER JOIN (elements INNER JOIN mu ON el-
ements.ID_element = mu.ID_element) ON source.ID_source = mu.ID_source");
  ADOQuery1->SQL->Add("WHERE (elements.Name='"+ADOTable1-
>FieldByName("Name")->AsString+"');");
  ADOQuery1->Open() ;
}
/* Добавление массового коэффициента поглощения */
void __fastcall TForm4::Button1Click(TObject *Sender)
{
  int id_source, id_element;
  id_source=ADOTable2->FieldByName("ID_source")->AsInteger;
  id_element=ADOTable1->FieldByName("ID_element")->AsInteger;

  ADOQuery2->Active=false;
  ADOQuery2->SQL->Clear();
  ADOQuery2->SQL->Add("INSERT INTO mu ( ID_source,ID_element, mu )");
  ADOQuery2->SQL->Add("VALUES
("+IntToStr(id_source)+","+IntToStr(id_element)+","+Edit1->Text+");");
  ADOQuery2->ExecSQL();
}

```



```

ADOQuery1->Active=false;
ADOQuery1->Active=true;
}
/* Удаление массового коэффициента поглощения */
void __fastcall TForm4::Button2Click(TObject *Sender)
{
ADOQuery2->Active=false;
ADOQuery2->SQL->Clear();
ADOQuery2->SQL->Add("DELETE mu.*");
ADOQuery2->SQL->Add("FROM mu");
ADOQuery2->SQL->Add("WHERE (mu.ID_source="+ADOTable2-
>FieldByName("ID_source")->AsString+") AND (mu.ID_element="+ADOTable1-
>FieldByName("ID_element")->AsString+");");
ADOQuery2->ExecSQL();
ADOQuery1->Active=false;
ADOQuery1->Active=true;
}

/* форма для добавления, удаления и изменения состава веществ и концентрации их
элементов */
#include <vcl.h>
#pragma hdrstop
#include "Unit1.h"
#include "Unit2.h"
#include "Unit3.h"
//-----
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TForm3 *Form3;
//-----
__fastcall TForm3::TForm3(TComponent* Owner)
: TForm(Owner)
{
}
//-----
/* запрос на выборку количественного состава вещества из поля DBLookupComboBox1
*/
void __fastcall TForm3::DBLookupComboBox1Click(TObject *Sender)
{
ADOQuery1->Active=false;
ADOQuery1->SQL->Clear();
ADOQuery1->SQL->Add("SELECT elements.Name, koncenracia.Koncentr_min, koncenra-
cia.Koncentr_max,elements.E,elements.Sk");
ADOQuery1->SQL->Add("FROM elements INNER JOIN (materials INNER JOIN kon-
cenracia ON materials.ID_material = koncenracia.ID_material) ON elements.ID_element =
koncenracia.ID_element");
ADOQuery1->SQL->Add("WHERE (materials.Name='"+DBLookupComboBox1-
>Text+"')");
ADOQuery1->SQL->Add("ORDER BY materials.Name DESC;");
}

```

```

ADOQuery1->Active=true;
}
/* добавление элемента с концентрациями из Edit1 и Edit2 в выбранное вещество */
void __fastcall TForm3::Button2Click(TObject *Sender)
{
int id_mat,id_elem;
ADOQuery3->Active=false;
ADOQuery3->SQL->Clear();
ADOQuery3->SQL->Add("SELECT elements.ID_element, materials.ID_material");
ADOQuery3->SQL->Add("FROM materials, elements");
ADOQuery3->SQL->Add("WHERE (elements.Name)='"+DBLookupComboBox2->Text+"'
AND materials.Name='"+DBLookupComboBox1->Text+"'");
ADOQuery3->Active=true;
ADOQuery3->First();
id_elem=ADOQuery3->FieldByName("ID_element")->AsInteger;
id_mat=ADOQuery3->FieldByName("ID_material")->AsInteger;
ADOQuery3->Active=false;
ADOQuery3->SQL->Clear();
ADOQuery3->SQL->Add("INSERT INTO koncenracia ( ID_material,ID_element, Kon-
centr_min,Koncentr_max )");
ADOQuery3->SQL->Add("VALUES
("+IntToStr(id_mat)+","+IntToStr(id_elem)+","+Edit1->Text+","+Edit2->Text+");");
ADOQuery3->ExecSQL();
ADOQuery1->Active=false;
ADOQuery1->Active=true;
}
//-----
/* Удаление элемента */
void __fastcall TForm3::Button3Click(TObject *Sender)
{
ADOQuery3->Active=false;
ADOQuery3->SQL->Clear();
ADOQuery3->SQL->Add("DELETE koncenracia.*");
ADOQuery3->SQL->Add("FROM elements INNER JOIN (materials INNER JOIN kon-
cenracia ON materials.ID_material = koncenracia.ID_material) ON elements.ID_element =
koncenracia.ID_element");
ADOQuery3->SQL->Add("WHERE (materials.Name='"+DBLookupComboBox1->Text+"'
AND (elements.Name='"+ADOQuery1->FieldByName("Name")->AsString+""));");
ADOQuery3->ExecSQL();
ADOQuery1->Active=false;
ADOQuery1->Active=true;
}
//-----
void __fastcall TForm3::Edit3Change(TObject *Sender)
{
if (Edit3->Text!="")
Button1->Enabled=true ;
else
Button1->Enabled=false;
}

```

```

//-----
/* добавление нового вещества */
void __fastcall TForm3::Button1Click(TObject *Sender)
{
ADOQuery3->Active=false;
ADOQuery3->SQL->Clear();
ADOQuery3->SQL->Add("INSERT INTO materials ( Name )");
ADOQuery3->SQL->Add("VALUES ('"+Edit3->Text+"');");
ADOQuery3->ExecSQL();
ADOTable1->Active=false;
ADOTable1->Active=true;
}
/* удаление вещества */
void __fastcall TForm3::Button4Click(TObject *Sender)
{
ADOQuery3->Active=false;
ADOQuery3->SQL->Clear();
ADOQuery3->SQL->Add("DELETE materials.*");
ADOQuery3->SQL->Add("FROM materials");
ADOQuery3->SQL->Add("WHERE (materials.Name='"+DBLookupComboBox1-
>Text+"');");
ADOQuery3->ExecSQL();
ADOTable1->Active=false;
ADOTable1->Active=true;
}

/* Модуль расчета аналитических параметров, построения их зависимостей в пределах
границ изменения массового коэффициента наполнителя. Нахождение оптимальной
поверхностной плотности дополнительного поглотителя. */
#include <vcl.h>
#include<math.h>
#include<math.hpp>
#pragma hdrstop
#include <assert.h>
#include "Unit6.h"
#include "Unit1.h"
//-----
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TForm6 *Form6;
//-----
__fastcall TForm6::TForm6(TComponent* Owner)
: TForm(Owner)
{
}
//-----
double ma0,mn0, Ca,Cn, x1,x2, fi,ksi, d ,step,n ;
double **result;
int N,M;

```

```

/* Массив, хранящий результаты вычислений */
void __fastcall TForm6::Button1Click(TObject *Sender)
{
N=10;
M=10;
double E0,Ei, Sk;
InputQuery("Введите количество графиков ", N);
InputQuery("Введите количество точек по которым будет строиться график ", M);

/* инициализация динамического массива */
result = new double *[M+4];
for (int i = 0; i < M+4; i++)
result[i] = new double [N];

/* создание N объектов типа series */
for(int i=0;i<N;i++)
{
TLineSeries *ss = new TLineSeries(Application);
ss->Name="Series"+IntToStr(i);
ss->ParentChart = Chart1;
ss->LinePen->Width = 1;
ss->Pointer->VertSize=2;
ss->Pointer->HorizSize=2;
ss->Pointer->Visible=true;
}
StringGrid1->RowCount=M+4;
StringGrid1->ColCount=N+1;
for(int i=1;i<N+1;i++)
StringGrid1->Cells[i][0]="n"+IntToStr(i);
for(int i=1;i<M+1;i++)
StringGrid1->Cells[0][i]=IntToStr(i);
StringGrid1->Cells[0][M+1]="d";
StringGrid1->Cells[0][M+2]="SKO";
for(int i=0;i<N;i++)
{
Chart1->Series[i]->Clear();
}
ma0=StrToFloat(Edit1->Text);
Ca=StrToFloat(Edit2->Text);
Sk=StrToFloat(Edit3->Text);
E0=StrToFloat(Edit4->Text);
Ei=StrToFloat(Edit5->Text);
fi=StrToFloat(Edit6->Text);
ksi=StrToFloat(Edit7->Text);
x1=StrToFloat(Edit8->Text);
x2=StrToFloat(Edit9->Text);
mn0=(x2+x1)/2 ;
Cn=1-Ca;
step=(x2-x1)/M;

```

```

/* обращение к функции dop динамической библиотеки function.dll */
dllInstance=LoadLibrary("functions.dll");
if(dllInstance)
Dt= (FType *)GetProcAddress(dllInstance,"_dop" );
d=Dt( Sk, Ca,Cn, E0, Ei, ma0, mn0, fi, ksi);
int i=0;
for (float x=x1;x<=x2;x=x+step) //НАЧАЛО ЦИКЛА
{
StringGrid1->Cells[0][i+1]=FloatToStr(SimpleRoundTo(x,-5));
mn0=x;
/* вычисление аналитического п-ра без использования дополнительного */
result[i][0]=nn(Sk,Ca,Cn,E0,Ei,ma0,mn0,fi,ksi,0); //
for(int r=1;r<N;r++)
{
/* вычисление аналит пар-а с испол-м дополнительного поглотителя */
result[M+2][i]=0.5*d+0.1*r*d;
result[i][r]=nn(Sk,Ca,Cn,E0,Ei,ma0,mn0,fi,ksi,0.5*d+0.1*r*d);//
}
i++;
}
/* цикл записи интервала изменения d в таблицу результатов */

for(int j=1;j<N;j++)
{ result[M+2][j]=0.5*d+0.1*j*d;
StringGrid1->Cells[j+1][M+1]=SimpleRoundTo(0.5*d+0.1*j*d,-9);
}
/* нахождение коэффициентов нормирования и запись их в result[M+3][i] */
for(int i=0;i<N;i++)
result[M+3][i]=result[0][0]/result[0][i] ;
for(int i=0;i<M;i++)
for(int r=0;r<N;r++)
{
result[i][r]=result[i][r]*result[M+3][r];
StringGrid1->Cells[r+1][i+1]=FloatToStr(SimpleRoundTo(result[i][r],-5));
}
double summ=0;
for(int j=0;j<N;j++)
{
/* нахождение среднего для каждого графика и запись его в resultat[M][j] */
summ=0;
for(int k=0;k<M;k++)
summ+=result[k][j];
result[M][j]=summ/M;
}

/* нахождение СКО */
for(int j=0;j<N;j++)
{ summ=0;

```

```

for(int k=0;k<M;k++)
{
summ+=(result[k][j]-result[M][j])*(result[k][j]-result[M][j]);
result[M+1][j]=sqrt(summ/(M*(M-1)));
StringGrid1->Cells[j+1][M+2]=SimpleRoundTo(result[M+1][j],-5);
} //
double min=result[M+1][0];
double dopt;
int gr=0;

/* поиск минимума СКО
for(int i=1;i<N;i++)
{
if (result[M+1][i]<min)
{
min=result[M+1][i];
dopt=result[M+2][i];
gr=i;
}
}
for(int i=1;i<N;i++)
{
Chart1->Series[i]->Title=FloatToStr(SimpleRoundTo(result[M+2][i],-5));
Form8->Chart1->Series[i]->Title=FloatToStr(SimpleRoundTo(result[M+2][i],-5));
}
Chart1->Series[gr]->Title+=" оптимальное d";
Chart1->Series[0]->Title=" без дополн. поглотителя";
Chart1->Series[N/2]->Title+=" середина mn";
Form8->Chart1->Series[gr]->Title+=" оптимальное d";
Form8->Chart1->Series[0]->Title=" без дополн. поглотителя";
Form8->Chart1->Series[N/2]->Title+=" середина mn";
graph(Chart1, result , M-1, N, x1, x2 );
ShowMessage("Оптимальное d="+FloatToStr(dopt)+" . При этом в ошибка составляет
"+FloatToStr(min));
Edit10->Text=FloatToStr(dopt);
Edit11->Text=FloatToStr(min);
Edit14->Text=FloatToStr(result[M+1][5]);
Edit13->Text=FloatToStr(result[M+2][5]);
Edit12->Text=FloatToStr(result[M+1][0]);
}
//-----
void __fastcall TForm6::Chart1Click(TObject *Sender)
{
graph(Form8->Chart1, result , M-1, N, x1, x2 );
Form8->Show();
}
//-----
void __fastcall TForm6::SpeedButton1Click(TObject *Sender)
{
graph(Form8->Chart1, result , M-1, N, x1, x2 );
}

```

```

Form8->Show();
qgraph(Form10->QRChart1, result , M-1, N, x1, x2);
}

```

```

/* Заголовочный файл динамически подключаемой библиотеки functions.dll */
#include <vcl.h>
#include <windows.h>
#include <functions.h>
#pragma hdrstop
#pragma argsused
int WINAPI DllEntryPoint(HINSTANCE hinst, unsigned long reason, void* lpReserved)
{
    return 1;
}

```

```

/* функция расчета поверхностной плотности */
double dop(double Sk,double Ca,double Cn,double E0,double Ei,double ma0,double
mn0,double fi,double ksi)
{
double D1,D2,D3;
D1=(E0/Ei*E0/Ei*E0/Ei)/sin(fi);
D2=Ca*ma0*D1*(1-1/Sk);
D3=Ca*Ca*ma0*ma0*(D1/Sk+1/sin(ksi))
+Ca*Cn*ma0*mn0*(D1*(1+1/Sk)+2/sin(ksi))
+Cn*Cn*mn0*mn0*(D1+1/sin(ksi));
return D2/D3;
}

```

```

/* функция расчета аналитического параметра */
double nn(double Sk,double Ca,double Cn,double E0,double Ei,double ma0,double
mn0,double fi,double ksi, double d)
{
double A1,A2,B1,B2;
A1=ma0*(1/sin(fi)+sin(ksi))*Ca;
A2=mn0*(1/sin(fi)+sin(ksi))*Cn;
B1=ma0*(1/sin(fi)+sin(ksi)*(E0*E0*E0)/(Ei*Ei*Ei*Sk))*Ca;
B2=mn0*(1/sin(fi)+sin(ksi)*(E0*E0*E0)/(Ei*Ei*Ei))*Cn;
return (A1+A2)/(B1+B2)*exp((ma0*Ca+mn0*Cn)*d) ;
}

```

```

/* функция построения графиков в TChart по данным из массива result */
void graph(TChart * ChartX, double **result , int M,int N,float x1,float x2 )
{

int i=0;
float step=(x2-x1)/M;
int cntser=ChartX->SeriesCount();

for (float x=x1;x<x2;x=x+step)
{ for(int r=0;r<cntser;r++)

```

```
{  
ChartX->Series[r]->AddXY(x,result[i][r]);
```

```
}  
i++;  
}  
}
```

```
/* функция построения графиков в TQRChart по данным из массива result */  
void qgraph(TQRChart * ChartX, double **result , int M,int N,float x1,float x2 )
```

```
{  
  
int i=0;  
float step=(x2-x1)/M;  
int cntser=ChartX->SeriesCount();  
int cntser=10;  
for (float x=x1;x<x2;x=x+step)  
{ for(int r=0;r<cntser;r++)  
{  
ChartX->Series[r]->AddXY(x,result[i][r]);
```

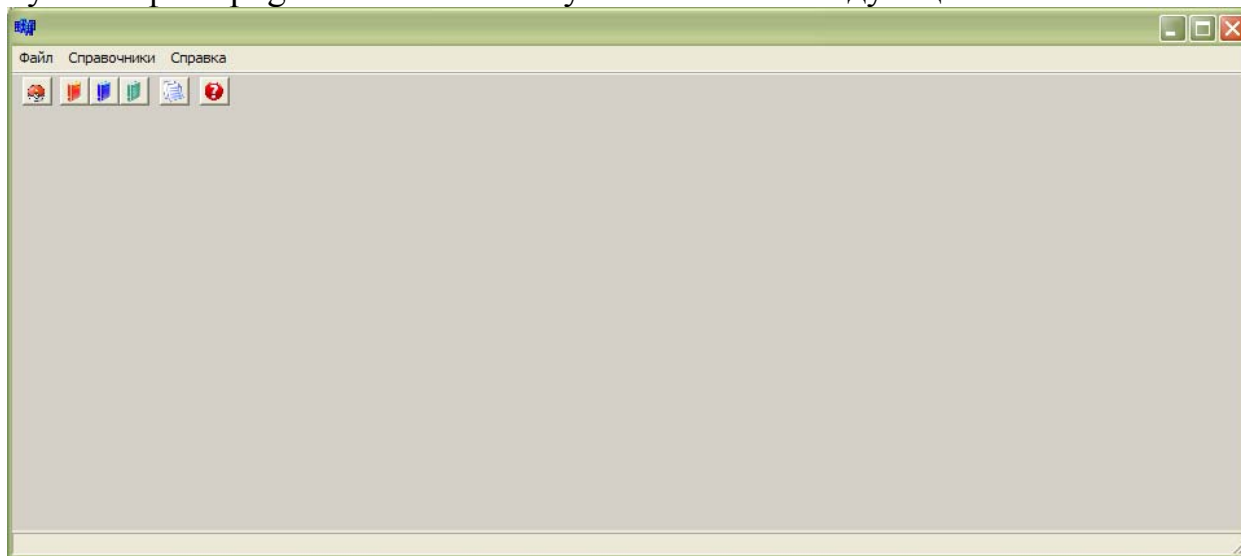
```
}  
i++;  
}  
}
```


ПРИЛОЖЕНИЕ 2а

Руководство пользователя

Программа предназначена для оптимизации проведения рентгеновского анализа и расчета оптимальной поверхностной плотности дополнительного поглотителя для метода учета матричного эффекта с использованием дополнительного поглотителя.

Для запуска программы достаточно распаковать архив в папку и запустить файл `rogplot.exe`. После запуска появится следующее окно:



Здесь в главном меню пользователь выбирает, с чем он будет работать:

- редактирование справочников (химические элементы, типы анализируемых веществ, источники излучения);
- пошаговый мастер расчета оптимальной поверхностной плотности;
- просмотр предыдущих результатов;
- справка.

Работа со справочниками

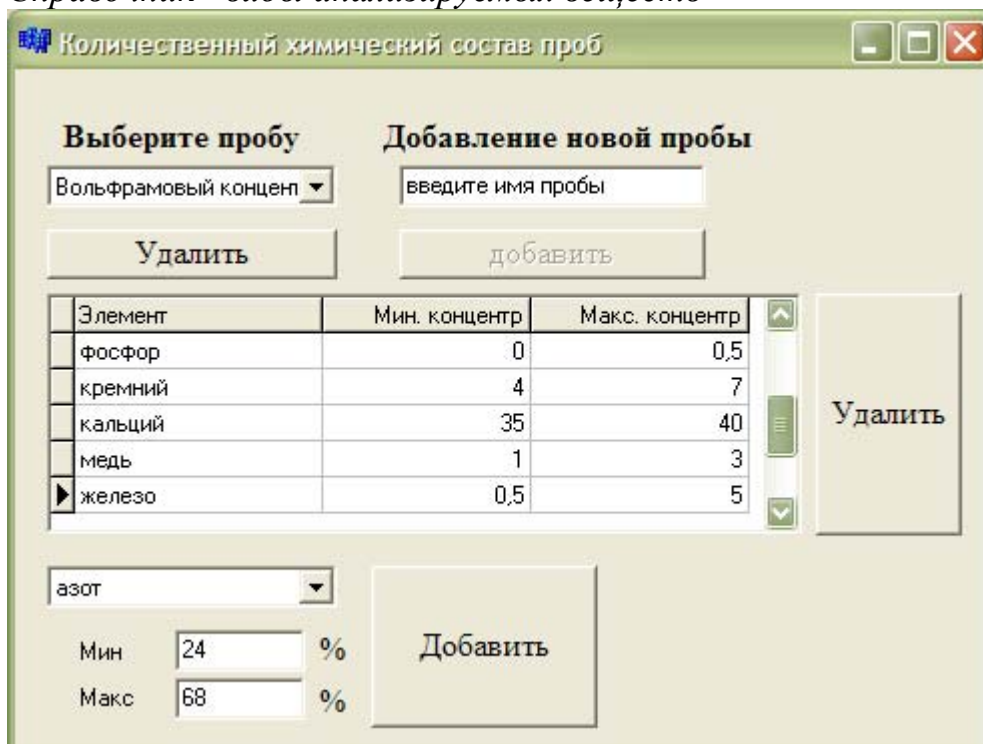
Справочник “химические элементы”



Порядк. номе	Усл. обозначение	Наименование	энергия излучения E	скачок поглощения Sk
3	Li	алюминий	54	2
4	Be	бериллий	110	2,5
5	B	бор	185	3
6	C	углерод	277	4,5
7	N	азот	392	6
8	O	кислород	525	8
9	F	фтор	677	2

Позволяет просматривать и редактировать свойства химических элементов, такие как: порядковый номер, обозначение, название, энергия излучения, скачок поглощения. Изменение данных осуществляется с помощью панели навигации, расположенной ниже отображаемых данных.

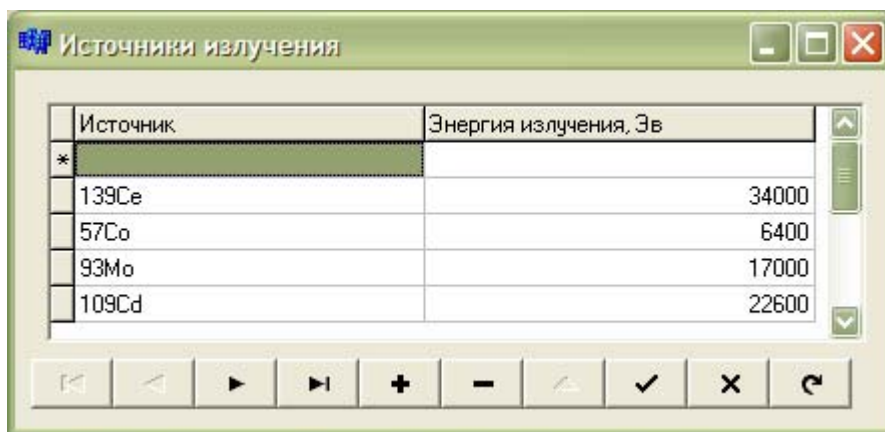
Справочник “виды анализируемых веществ”



Элемент	Мин. концентр	Макс. концентр
фосфор	0	0,5
кремний	4	7
кальций	35	40
медь	1	3
железо	0,5	5

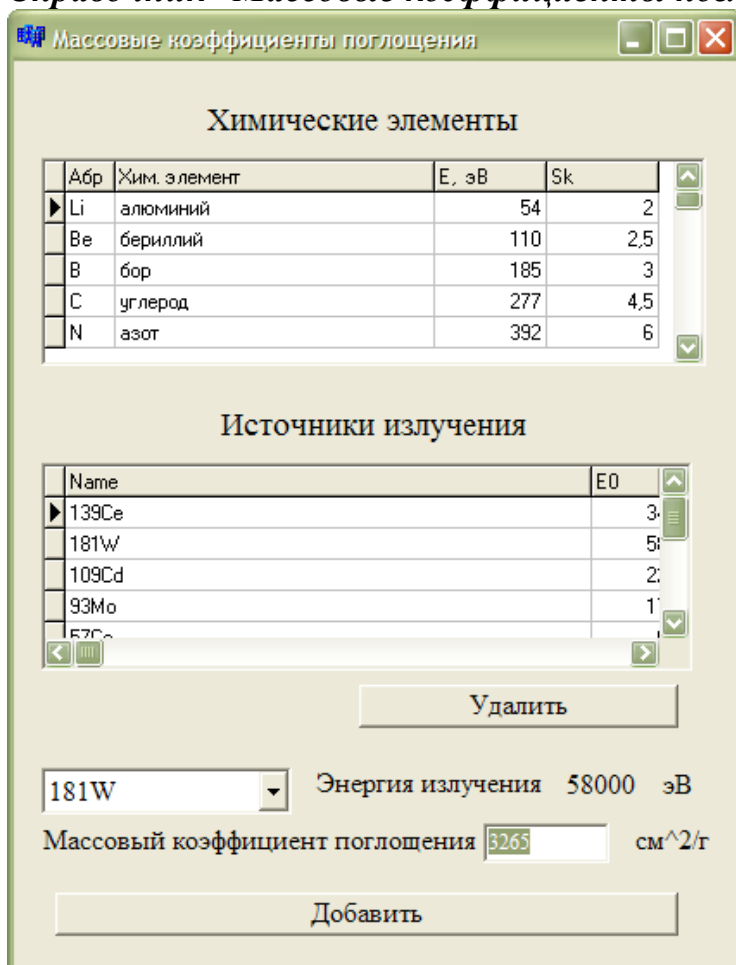
Позволяет просматривать и редактировать состав анализируемых веществ, задавать минимальную и максимальную концентрацию каждого химического элемента вещества а также вводить новые виды проб.

Справочник “источники излучения”



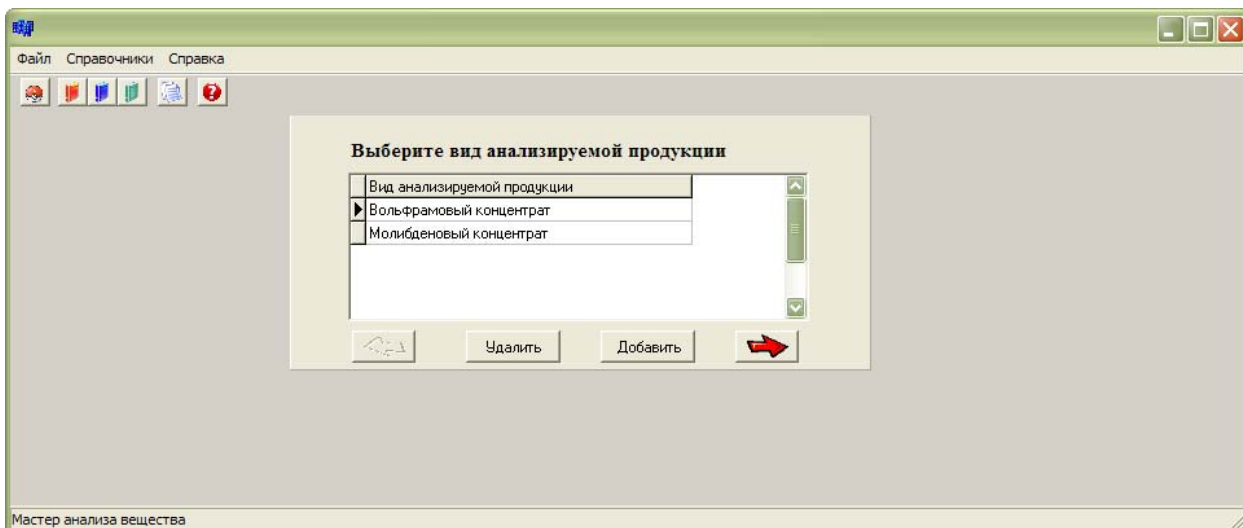
Здесь происходит просмотр, изменение, добавление и удаление источников излучения и их энергий.

Справочник “Массовые коэффициенты поглощения”

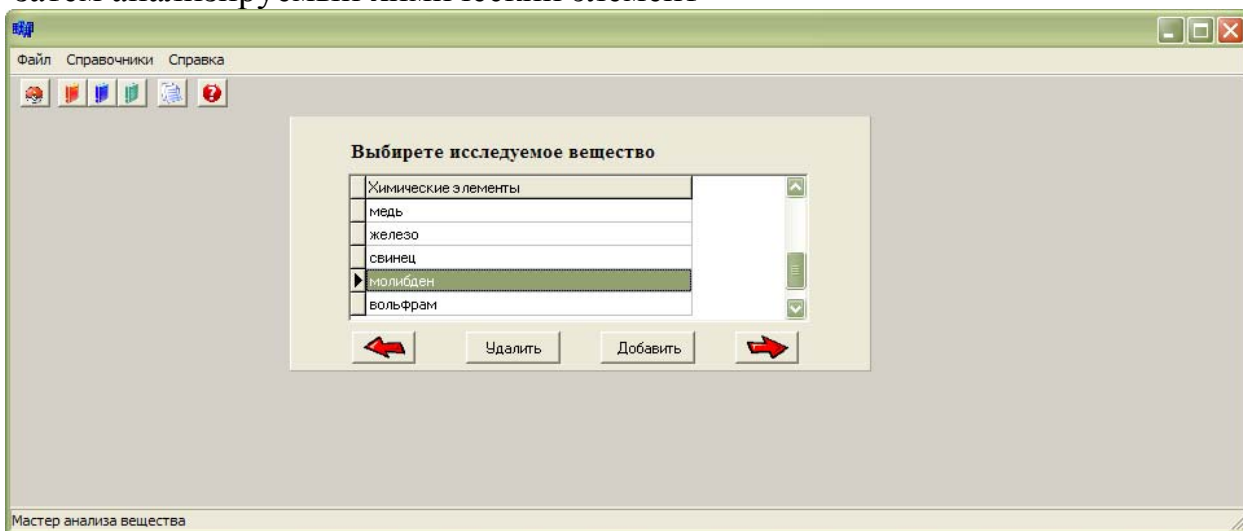


В этом справочнике задаются массовые коэффициенты поглощения элементами рентгеновского излучения для каждого источника излучения.

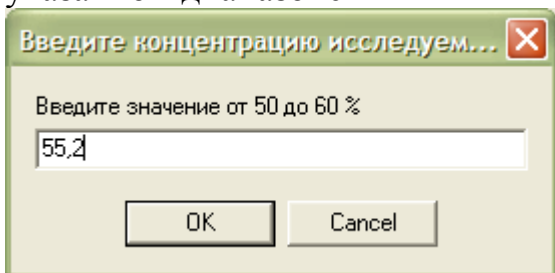
После нажатия на кнопку “Анализ вещества” запускается пошаговый мастер расчета оптимальной поверхностной плотности. Пользователю предлагается выбрать вид анализируемой продукции



затем анализируемый химический элемент



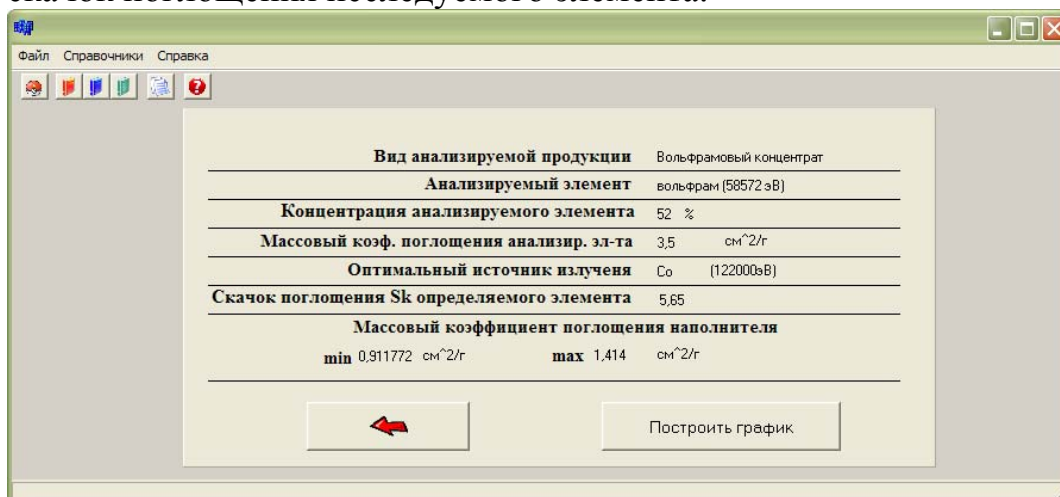
Далее необходимо задать концентрацию исследуемого элемента в указанном диапазоне



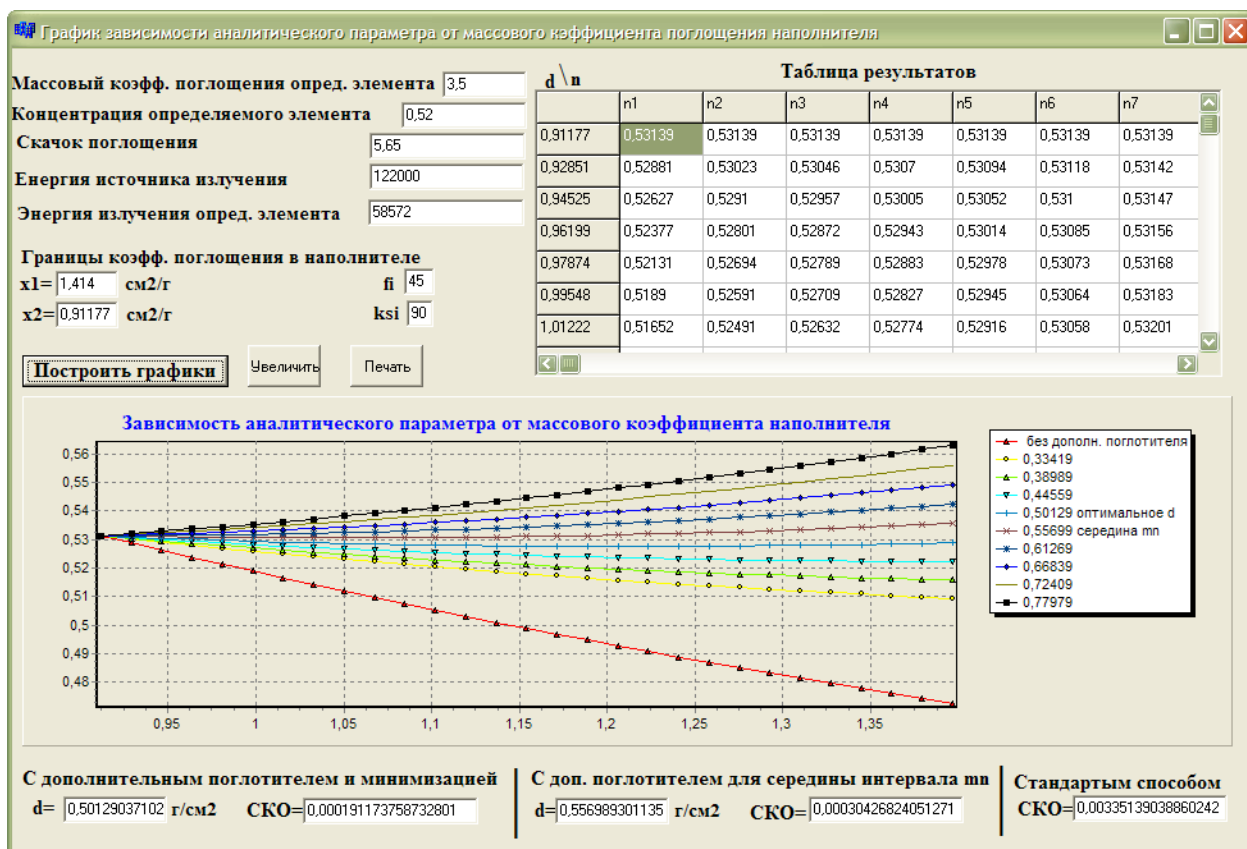
После этого появляется таблица, отображающая состав наполнителя (наполнитель – совокупность всех химических элементов пробы, кроме анализируемого)



На следующем шаге отображаются основные параметры, необходимые для построения графиков: вид анализируемой продукции, анализируемый элемент и его концентрация, рассчитанные границы массового коэффициента поглощения наполнителя, оптимальный источник излучения и скачок поглощения исследуемого элемента.



Построение графиков и вывод результатов



На графиках показана зависимость аналитического параметра от состава наполнителя, выделена оптимальная плотность дополнительного поглотителя. Пользователь имеет возможность просмотреть СКО для двух методов рентгеновского анализа: метода стандарта фона (без использования поглотителя) и предлагаемого метода с использованием поглотителя.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Характеристики полевых рентгенорадиометрических анализаторов

Название	Диапазон анализируемых элементов	Компенсация эффекта матрицы	Система стабилизации	Число каналов	Радиоизотопные источники	Детектор	Габариты, мм	Масса, кг	Питание
РПС4-01 «Гагара»	22—83	Не компенсируется	Ручная с помощью аттенюатора .	1	55Fe, 57Co, 109Cd, 119Sn, 238Pu,	Пропорциональный или сцинтиляционный счетчик	Датчик со сцинтиляционным счетчиком 256 X X156 X198 С пропорциональным счетчиком 232 X 98 X 84 Счетный блок 100 X 327 X 137 Пульт измерения 100 X 327 X 137 Активационная установка 170 X X 200x185	2,5 1,5 3,5 6,5 4,6	Сеть, батарея
РРША-1	>40	Компенсация по методу спектральных отношений	Автоматическая по реперному пику	2	57Co, 75Se, 137Cs, 170Tm и др.	Сцинтиляционный счетчик	Скважинный снаряд 38, l=900 Г Пульт 370 X 240x330 . Аккумуляторная батарея 350 X X 135X75	3 12,4 6,5	Аккумуляторы
РРКА	>40	Компенсация по методу стандарта-фона	Автоматическая по реперному пику	4	75Se, 137Cs 170Tm	Сцинтиляционный счетчик	Скважинный снаряд 70, l=2240 Блок анализа 390 x 290 X 410 Блок обработки 390 X 290 x 410 Блок питания 390 x 290 X 410	40 20 20 25	Сеть, Аккумуляторы
«Hilger and Watts»	>24	Не компенсируется	Нет	1	109Cd, 147Pm/Al, 238Pu	Сцинтиляционный счетчик	Датчик Ø 132, r=210 Счетно-регистрационный блок 273X305X158	1,6 6,5	Батарея
«Telsec Instruments»	>20	Не компенсируется	Нет	2	55Fe, 238Pu	Двухсекционный пропорциональный счетчик	Датчик 292 x X 292x114 Блок счетно-регистрационный 270x212x270	11,5 7,5	»
«Rigaku Portarix»	>16	Не компенсируется	Нет	1	55Fe, 109Cd, 238Pu 241Am	Пропорциональный счетчик	Датчик 106 x X 72 X 235 Блок счетно-регистрационный 142 x 264 X 275	2 8	»

Название	Диапазон анализируемых элементов	Компенсация эффекта матрицы	Система стабилизации	Число каналов	Радио-изотопные источники	Детектор	Габариты, мм	Масса, кг	Питание
«Минерал-4»	20-82	Компенсация по методу спектральных отношений	Нет	1	$^3\text{H}/\text{Zr}$, ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{139}Ce , ^{147}Pm	Сцинтилляционный или пропорциональный счетчик	Датчик со сцинтилляционным счетчиком 370 X X 130 X 200 С пропорциональным счетчиком 320 x 230 X 200 Пульт 150 X X 300 X 200 Пересчетный прибор!50X300X X200	2 2 4,5 4,5	Сеть, аккумуляторы
БРА-6	20—42 (по К-серии) 56—92 (по L-серии)	Не компенсируется	Нет	1	$^3\text{H}/\text{Ti}$, $^3\text{H}/\text{Zr}$, ^{55}Fe , ^{109}Cd ,	Пропорциональный счетчик	Датчик 240 X X 124 X 244 Пульт управления 261 x 174 x 184 Блок питания 261x174x113 Пересчетное устройство 170 X X 174 X 203	10	Сеть, батарея

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Фотокопия отчёта о результатах анализа проб молибденовых концентратов, выполненного японской фирмой «Ригаку».

RA22B020

'94年 7月 19日

Uzbek Combine of refractory & Heat resistant metals 殿

分析結果報告書

理学電機工業株式会社

大阪分析センター 倉岡 正次

〒569 大阪府高槻市赤大路町14番8号

TEL (0726) 93局 6800番
FAX (0726) 96局 8066番

検印

戸田

莫沢付

所在地	CIS.Uzbekistan 702100 Chirechik Tashkent resion
勤務先	Uzbek Combinat of refractory & Heat resistant metals
所属	X-ray speetral dept. of control Lab TEL 64170
氏名	Mr.Kasjanov P.M.

目的 : Mo粉末のオーダー分析, モリブデン酸アンモニウム中のW分析
Object Order Analysis of Mo Powder and W in Ammonium paramolybdate
装置 : RIX2000
Equipment
試料及び個数 : Mo粉末・・・2点, モリブデン酸アンモニウム・・・6点
Number of Sample. : Mo Powder...2pcs, Ammonium Paramolybdate.....6pcs

貴社試料での分析結果をご報告致します。
Analysing Results is as follows

1. 分析結果
Results
1 - I. Mo-Concentrate

No.4, No.134のF~Uまでの定性分析結果をChart 1, 2に示します。また、それぞれの
Chart 1 and Chart 2 are Qualitative Analysis Results of F~U in No.4 and No.134.
オーダー分析結果をTable 1, 2に示します。
Table 1 and Table 2 are Order Analysis Results

1 - II. Ammonium paramolybdate

貴社標準試料を用いて検量線を作成し、未知試料の定量を行いました。検量線をFig. 1に
We make Quantitative analysis of unknown sample using calibration curve
We make Quantitative analysis of unknown sample using calibration curve
示しました。未知試料の定量値はTable 3に示します。
which provided by your standard sample. Fig 1 is the calibration
curve. Table 3 is the analyzing results of unknown sample

Table 3

Sample	W (wt%)
No.26-22	0.287

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***

Table 1

CODE Sample Name Date File
 FM30 No.4 94-05-31 16:08 UZNO4

Analy. Method : SFP (Bulk) Sample Model : Metal

Balance Comp. : Flux Component :

Comp. Meas.C. Spectrum Intensity Results

(kcps) (wt%)

Na	Na00	Na-KA	0.1938	0.22
Mg	Mg00	Mg-KA	0.7514	0.26
Al	Al00	Al-KA	6.7937	0.73
Si	Si00	Si-KA	11.2787	1.3
P	P 00	P -KA	8.3724	0.38
S	S 00	S -KA	519.2330	30.
Cl	Cl00	Cl-KA	0.8365	0.72
K	K 00	K -KA	0.9644	0.28
Ca	Ca00	Ca-KA	7.0523	1.4
Fe	Hv00	Fe-KA	46.9834	2.9
Ni	Hv00	Ni-KA	0.4941	0.016
Cu	Hv00	Cu-KA	120.6302	3.1
Zn	Hv00	Zn-KB1	0.7974	0.078
As	Hv00	As-KB1	0.6604	0.041
Se	Hv00	Se-KA	2.5992	0.029
Sr	Hv00	Sr-KA	0.8036	trace
Mo	Hv00	Mo-KB1	1263.2783	59.
W	Hv00	W -LA	0.3208	0.020
Re	Hv00	Re-LB1	0.8010	0.050
Pb	Hv00	Pb-LB1	1.7875	0.040

"СОГЛАСОВАНО"

Главный метролог УзКТЖМ

В. Ф. Бабушкин В. Ф. Бабушкин

"22" 09 1997 г.



ПЕРЕЧЕНЬ МЕТОДИК АНАЛИЗА ВОЛЬФРАМОВОЙ И МОЛИБДЕНОВОЙ
ПРОДУКЦИИ УзКТЖМ ВНЕДРЕННЫХ С 1992 ГОДА.

...ПРИ УЧАСТИИ И ПОД РУКОВОДСТВОМ КОСЬЯНОВА П. М.

1. "Методика выполнения измерений содержания рения в перренате аммония гамма-абсорбционным методом.", Чирчик, 1992.
2. "Методика выполнения измерений по определению содержания молибдена в вольфрамовом ангидриде методом рентгеноспектрального анализа.", Чирчик, 1993.
3. "Методика качественного рентгеноспектрального анализа вольфрамовых и молибденовых отходов.", Чирчик, 1994.
4. "Методика рентгеноспектрального определения массовой доли меди в сплавах ВМ.", Чирчик, 1994.
5. "Методика высокочувствительного рентгенофлуоресцентного определения вольфрама в молибденовой продукции с аналитическим программным обеспечением.", Чирчик, 1994.
6. "Методика количественного анализа состава сплавов латуни рентгенрадиометрическим методом.", Чирчик, 1994.
7. "Методика выполнения измерений по определению содержания вольфрама в молибденосодержащих растворах энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом.", Чирчик, 1995.
8. "Методика выполнения измерений по определению содержания мышьяка в молибденосодержащих растворах энергодисперсионным рен-

тенофлуоресцентным методом.". Чирчик, 1995.

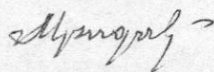
9. "Методика выполнения измерений по определению содержания никеля в молибденосодержащих растворах энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом.". Чирчик, 1995.

10. "Методика выполнения содержания кобальта и никеля в окиси кобальта рентгенорадиометрическим методом.". Чирчик, 1995.

11. "Методика выполнения измерений по определению содержания кобальта в окиси кобальта гамма-абсорбционным методом.". Чирчик, 1995.

12. "Методика выполнения измерений содержания вольфрама в вольфрамовых концентратах совокупным рентгенорадиометрическим и гамма абсорбционным методами.". Чирчик, 1996.

Начальник ЦЛК УзКТХМ



Мухридинов Р.М.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2217733

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТА
В ВЕЩЕСТВЕ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Патентообладатель(ли):

Южно-Уральский государственный университет

по заявке № 2001134103, дата поступления: 13.12.2001

Приоритет от 13.12.2001

Автор(ы) изобретения:

Косьянов Петр Михайлович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с **13 декабря 2001 г.** при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 27 ноября 2003 г.

Генеральный директор

А.Д. Корчагин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2255328

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФАЗЫ В
ВЕЩЕСТВЕ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Патентообладатель(и): **Южно-Уральский государственный
университет (RU)**

Автор(ы): **Косьянов Петр Михайлович (RU)**

Заявка № 2004117725

Приоритет изобретения 10 июня 2004 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 27 июня 2005 г.

Срок действия патента истекает 10 июня 2024 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2362149

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ЭЛЕМЕНТА И ФАЗЫ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ДАННЫЙ
ЭЛЕМЕНТ, В ВЕЩЕСТВЕ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО
СОСТАВА**

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
"Южно-Уральский государственный университет" (RU)*

Автор(ы): *Косьянов Петр Михайлович (RU)*

Заявка № 2008100895

Приоритет изобретения 09 января 2008 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 20 июля 2009 г.

Срок действия патента истекает 09 января 2028 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам



Б.И. Симонов

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НА ПРОИЗВОДСТВЕ.....	6
1.1. Химические и физико-химические методы анализа.....	6
1.2. Радиоизотопные методы анализа.....	8
1.2.1. Абсорбционные методы.....	9
1.2.2. Методы основанные на рассеянии гамма и бета излучения.....	11
1.2.3. Рентгенофлуоресцентные методы.....	12
1.3. Флуоресцентный рентгеноспектральные анализ.....	13
1.4. Рентгеновский фазовый анализ.....	14
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕНТГЕНОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА.....	16
2.1. Способ рентгенорадиометрического анализа при помощи вспомога- тельного поглотителя из анализируемого вещества. Теоретические и экспериментальные основы способа.....	16
2.1.1. Бездисперсионные методы РРМ.....	20
2.1.2. Энергодисперсионные методы РРМ.....	34
2.2 Способ рентгеноспектрального анализа при помощи вспомога- тельного поглотителя из анализируемого вещества.....	42
2.2.1. Теоретические и экспериментальные основы способа.....	43
2.3. Математическая модель способа с вспомогательным поглотителем при РФА.....	52
2.4 Количественный рентгенофазовый анализ.....	58
2.4.1. Теоретические основы метода.....	59
2.4.2. Известные методы количественного рентгенофазового анализа... ..	59
2.4.3. Предлагаемые способы.....	62
2.5. Одновременное определение концентраций элемента и фазы, вклю- чающий данный элемент, в веществе сложного химического состава....	69
2.6 Определение потоков электронов в конденсированных средах, возни- кающих при рентгеновском или гамма облучении.....	73
2.6.1 Постановка задачи.....	73
2.6.2 Теоретические и экспериментальные основания.....	74
2.6.3. Новый метод.....	76
2.6.4. Объяснение причин расхождения теории и опыта. Выводы ..	82
Глава 3. РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЕ МЕТОДИК АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ПРЕДЛОЖЕННОГО МЕТОДА.....	85
3.1. Аппаратура.....	85

3.1.1. Методики рентгенорадиометрического определения вольфрама и молибдена с использованием вспомогательного поглотителя	89
3.2. Способы химической пробоподготовки.....	100
3.2.1. Способ приготовления образцов обработкой растворов гидроксидами металлов.....	101
3.2.2. Подготовка проб к анализу с выщелачиванием определяемого элемента	104
3.2.3. Способ подготовки образцов с экстракционным концентрированием элементов.....	106
3.2.4. Определение элементов в ионитах.....	111
3.2.5. Способ изготовления стандартных образцов и поглотителей для РФА с помощью фильтров АФА-ХА.....	115
3.3. Контроль технологических продуктов с использованием поглощения и рассеяние излучений	116
3.3.1. Определение кобальта в его технической окиси и рения в шихте МР-47 методом обратного рассеяния бета-частиц	117
3.3.2. Автоматический контроль растворов в потоке гамма абсорбционным методом	125
3.4. Внедрение разработанных методов анализа.....	139
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	142
П Р И Л О Ж Е Н И Я.....	156
П Р И Л О Ж Е Н И Е 1.....	156
П Р И Л О Ж Е Н И Е 2.....	159
П Р И Л О Ж Е Н И Е 3.....	183
П Р И Л О Ж Е Н И Е 4.....	185
П Р И Л О Ж Е Н И Е 5.....	188

Научное издание

Косьянов Пётр Михайлович

**РЕНТГЕНОФИЗИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

В авторской редакции

Подписано в печать 18.04.2017. Формат 60x90 1/16. Усл. печ. л. 11,22.
Тираж 500 экз. Заказ № 631.

Библиотечно-издательский комплекс
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Тюменский индустриальный университет».
625000, Тюмень, ул. Володарского, 38.

Типография библиотечно-издательского комплекса.
625039, Тюмень, ул. Киевская, 52.