

72
U-19

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КОМИССИЯ ПО РЕНТГЕНОГРАФИИ
ПРИ СОВЕТЕ ПО ОБРАЗОВАНИЮ И СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ
ПРИ ООФА АН СССР ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ АН СССР
ИВАНО-ФРАНКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Тезисы докладов

IX СОВЕЩАНИЯ ПО РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(3—10 февраля 1971 г.)

г. Ивано-Франковск

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КОМИССИЯ ПО РЕНТГЕНОГРАФИИ

ПРИ СОВЕТЕ ПО ОБРАЗОВАНИЮ И СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ
ПРИ ООФА АН СССР ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ АН СССР

ИВАНО-ФРАНКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Тезисы докладов

IX СОВЕЩАНИЯ ПО РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(3—10 февраля 1971 г.)

ИБ ПНУС



bn4154

г. Ивано-Франковск

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ИСПУСКАНИЯ АТОМОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

**И. Б. Боровский, В. И. Матыскин,
В. И. Нефедов**

Основные параметры рентгеновских эмиссионных спектров атомов в монокристаллах с симметрией ниже кубической могут существенно зависеть от взаимной ориентации излучателя и кристалла-анализатора.

Это явление обусловлено различием в направлении векторов поляризации излучения, испущенного при переходах электронов с определенных энергетических уровней монокристаллов.

Наиболее существенные изменения параметров спектров должны наблюдаться для переходов из валентной полосы (полосы проводимости — для металлов) на внутренние уровни атомов. В этом случае подбором взаимной ориентации образца и кристалла-анализатора можно нацело исключить из спектра подполосы с определенной поляризацией. Экспериментальные исследования, проведенные на монокристаллах графита, кальцита и нитрата калия наглядно демонстрируют указанную возможность (в случае графита, например, удалось получить спектр чистой σ -полосы).

Поляризационные свойства рентгеновских переходов в низкосимметричных монокристаллах определяют все параметры линий К-серии (спектральное положение, относительную интенсивность в максимуме, полуширину и индекс асимметрии), которые являются (как это показано на примере $VK \beta_{1,3}$ -линии в V_2O_5) плавными функциями угла между кристаллографической осью и волновым вектором исследуемого излучения.

УРОВНИ ЭНЕРГИИ СОСТОЯНИЙ ДВУКРАТНОЙ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ ДЛЯ ЧИСТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М. А. Блохин, А. И. Платков

По данным энергий оже-электронов и уровней однократной ионизации атомов могут быть найдены уровни энергии состояний двукратной ионизации. Если для данного атома известна уже часть таких уровней, то использование коротковолновых спутников позволяет найти значения некоторых других уровней двукратной ионизации. Для аргона известен КМ-край поглощения, который позволяет непосредственно найти энергию КМ-уровня.

Перечисленные выше методы позволили составить таблицу экспериментальных значений уровней энергии состояний двукратной ионизации атомов. Эта таблица пока еще далеко не полная. Более полная таблица таких данных составлена по результатам теоретического расчета.

Если ранее спутники рентгеновского спектра назывались «недиаграммными линиями», то описанные выше таблицы превращают значительную часть коротковолновых спутников в диаграммные линии, соответствующие переходам между двумя уровнями двукратной ионизации атома.

В дальнейшем необходимо не только пополнять эту таблицу (в основном по новым измерениям энергий оже-электронов), но и составить таблицу уровней энергии состояний трехкратной (и более высокой кратности) ионизации атомов.

МАКЕТ 4-х КАНАЛЬНОГО КВАНТОМЕТРА ДЛЯ СИЛИКАТНОГО АНАЛИЗА

**Н. Ф. Лосев, В. П. Афонин, Г. В. Павлинский,
А. Н. Межевич, В. М. Маков, А. Г. Ревенко,
А. М. Харченко**

В рентгеноспектральной лаборатории Института геохимии совместно с СКБРА был сконструирован и изготовлен 4-х каналный длинноволновый рентгеновский флуоресцентный квантометр, который имеет соллеровскую плоскокристалльную оптическую схему. В отличие от типовых квантометров, имеющих фиксированные каналы, все каналы данного прибора являются скандирующими. Вследствие этого, его конструкция особенно удобна при выборе оптимальных условий проведения анализа элементов с малыми атомными номерами, например, при изучении состава фона, разработке и обладке принципиальной схемы анализа и т. п. Квантометр

представляет собой комплекс приборов и устройств, включающих источник выпрямленного высокого напряжения, УРС-60, рентгеновскую трубку, вакуумную систему, собственно спектрометр с пультом управления и счетно-регистрирующее устройство ПР-19.

В качестве источника первичного излучения использована разборная рентгеновская трубка. Окно рентгеновской трубки изготовлено из бериллия толщиной 70—100 микрон. Заземление катодной части трубки позволило располагать анод на расстоянии 5—6 мм от бериллиевого окна без опасности прожигания его электронами, рассеянными анодом. Угол отбора излучения трубки составляет около 90°, что позволяет получать интенсивные длинноволновые спектры. Держатель образцов имеет цилиндрическую форму. С внешней стороны цилиндра сделаны пазы для кассет с гнездами, в которые помещаются образцы. Одновременно возможно установить 20 образцов, имеющих форму диска диаметром 25 мм и толщиной — 2—3 мм. Установка последующего образца в рабочее положение производится поворотом рукоятки на 18° с пульта управления. В камере образцов поддерживается первичный вакуум. Предусмотрена также возможность работы с гелиевым наполнением.

Для разложения излучения в спектр применяются кристаллы фтористого лития (LiF), этилендиамидитартрата (ЕДДТ), дигидрафосфата аммония (АДР) и пентаэритрита (РЕТ). Этот набор кристаллов позволяет регистрировать спектры К-серии элементов от 12 (Mg) до 29 (Cu), т. е. перекрывает область длин волн от 1,5 до 10 Å.

РЕНТГЕНОВСКИЙ КВАНТОМЕТР ДЛЯ СИЛИКАТНОГО АНАЛИЗА

**Р. А. Двинова, С. М. Барский, Н. И. Комяк,
А. Н. Межевич, В. И. Шаензон**

Вакуумный флуоресцентный рентгеновский десятиканальный квантометр для силикатного анализа типа ФРК-11 создан в соответствии с Постановлением.

Основу для разработки технического задания заложили исследования, проведенные в Институте геохимии СО АН СССР в части методики силикатного анализа и определения основных требований к прибору и в СКБРА по изучению путей улучшения основных параметров аппаратуры флуоресцентного рентгеноспектрального анализа.

Разработан и изготовлен опытный образец квантометра для одновременного анализа химических элементов: магния, алюминия, кремния, серы, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа.

Источником первичных рентгеновских лучей является специально разработанная для анализа элементов силькатной группы рентгеновская трубка типа БХВ-9 (Pd, Cz), номинальный режим 25 кв, 100 ма, 2.5 квт.

Питание обеспечивает высоковольтный источник повышенной стабилизации по высокому напряжению и анодному току ($\pm 0,1\%$).

Для анализа химических элементов используются спектрометрические каналы, по одному на элемент. Рентгенооптическая схема обеспечивает оптимальные условия для выделения аналитических линий.

Десятиканальное регистрирующее устройство обеспечивает работу прибора в автоматическом и ручном режимах и регистрацию аналитических линий по методу парного канала, и постоянства времени (таймера) и с использованием монитрного элемента.

Результаты измерения фиксируются на ленте цифрпечатающей машинки или перфоратора.

Определены аналитические возможности квантометра: уровни интенсивностей от чистых элементов или окислов и в реальных материалах; пороговые чувствительности для анализируемых элементов в различных материалах (сплавы, руды, стекла, цемент и пр.): кратковременная и длительная воспроизводимость результатов измерения в разных методах измерения. Показано, что рентгеновский квантометр типа ФРК-11 с успехом может быть использован в различных отраслях промышленности.

НОВЫЕ ДЕТЕКТОРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, РАЗРАБОТАННЫЕ В СКБ РА

**В. Р. Альперович, Д. А. Гоганов,
А. Н. Жуковский, Н. И. Комяк, И. Г. Хорошев**

Сообщается о результатах разработок в области детекторов мягкого рентгеновского излучения, выполненных в СКБ РА за последние годы.

Созданы новые газоразрядные, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы рентгеновского излучения в области энергий от 250 эв до 150 кэв.

Наряду с серийно выпускаемыми проточными пропорциональными счетчиками рентгеновского излучения типа СРПП созданы отпаянные пропорциональные счетчики типа СРПО для использования в аппаратуре рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа. Рабочая поверхность окон счетчиков от 0,5 до 100 см² (бериллий). Энергетическое разрешение лучше 20% для FeK α излучения. Приводятся примеры использования счетчиков при решении ряда задач.

Созданы новые конструкции проточных пропорциональных счетчиков рентгеновского излучения для диапазона энергий 250 эв—10 кэв с рабочей поверхностью до 150 см².

Разработаны новые сцинтилляционные счетчики рентгеновского излучения, эффективные в диапазоне энергий 1,5—120 кэв. Счетчики СРС-1-0, СРС-4, СРС-7, СРС-14 и БДС-4 отличаются высотой входной щели детектора и низким пределом регистрируемых энергий; амплитуда сигнала на выходе детектора лежит в пределах 5—50 кв. Созданы сцинтилляционные счетчики, способные регистрировать мягкое рентгеновское излучение в токовом режиме.

Созданы опытные образцы германиевых радиационных детекторов мягкого рентгеновского излучения. Приводятся их характеристики, а также примеры их использования для спектрометрии мягкого рентгеновского излучения с энергетическим разрешением лучше 1 кэв.

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ГЕРМАНИЕВЫХ ДЕТЕКТОРОВ В БЕСКРИСТАЛЬНОМ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

**Д. А. Гоганов, А. Н. Жуковский, Н. И. Комьяк,
Р. И. Плотников**

В отличие от кремниевых детекторов, обычно применяемых для рентгеновской спектрометрии, германиевые радиационные детекторы имеют высокую, близкую к 100% эффективность в спектральной области до 100 кэв. Отсутствие требований к охлаждению во время хранения существенно упрощает конструирование и эксплуатацию спектрометрической аппаратуры.

На основе радиационного германиевого детектора был создан действующий макет бескристалльного рентгеновского спектрометра с энергетическим разрешением до 0,7 кэв для K α -линии Ag с энергией 22 кэв. С радиоизотопными источниками Co⁵⁷ и Se⁷⁵ пороговая чувствительность спектро-

метра составила $n \times 10^{-3}\%$ для химических элементов с атомными номерами от 50 (олово) до 82 (свинец) по К-сериям.

Спектрометр был применен для анализа порошковых проб вольфрамовых и ртутных руд по методу внешнего стандарта. Среднеквадратичное расхождение результатов рентгеноспектрального и химического анализа составило 0,015% в диапазоне содержаний 0—1%, что существенно превосходит точность анализа тех же руд по L-сериям Hg и W с пропорциональным счетчиком и радиоизотопным источником Cd^{109} .

Бескристалльный рентгеновский спектрометр на радиационном германиевом детекторе может быть рекомендован для определения элементов второй половины таблицы Менделеева по К-сериям как в лабораторных условиях, так и на потоке.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ППД В РЕНТГЕНОВСКОМ ЭЛЕМЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

**С. А. Балдин, Б. Г. Егназаров
Л. М. Иоаннесянц, Ю. П. Сельдяков**

1. Основными методами рентгеновского анализа в настоящее время являются дисперсионный и рентгенорадиометрический. Первый имеет высокую разрешающую способность, но низкую светосилу. Дисперсионный спектрометр сложен в настройке, требует высоковольтных источников питания рентгеновских трубок. Еще более дорогостоящее оборудование используется в квантометрах.

Второй метод обладает высокой светосилой, возможностью анализа на ряд элементов, но имеет низкое энергетическое разрешение.

2. Появление и развитие полупроводниковых детекторов излучения (ППД) сделало возможным создание рентгеновских анализаторов нового типа с использованием ППД. Эти детекторы имеют большую (10—100%) светосилу и, обладая высоким энергетическим разрешением, позволяют эффективно выделить линии характеристического рентгеновского излучения. Предельная разрешающая способность кремниевого ППД, определяемая статистическими флуктуациями сбора зарядов (электронов или дырок), составляет 45, 110, 170, 350 и 450 эв при энергиях 1, 6, 10, 60 и 100 кэВ соответственно.

3. В отличие от сцинтилляционного детектора разрешение анализатора с ППД определяется как свойствами самого детектора, так и шумами электронной аппаратуры. Поэтому в СНИИП е были разработаны низкошумящие и прецизионные усилительные блоки для рентгеновских кремниевых и германиевых детекторов, включая головной охлаждаемый каскад на полевом транзисторе, основной формирующий усилитель, восстановитель постоянной составляющей и экспандер. Энергетическое разрешение по линии 13,94 кэв (Am^{241}) полупроводникового анализатора составило 750 эв.

4. Были исследованы характеристики рентгеновского анализатора с использованием в качестве источника возбуждения малогабаритной рентгеновской трубки БС-1. В диапазоне элементов 26—56 порог чувствительности составил 2—6 $10^{-3}\%$. Применение каскадных излучателей позволяет понизить порог чувствительности в 2—3 раза. Показана эффективность измерения с тонкими мишенями.

5. Исследованы характеристики рентгеновского анализатора при возбуждении характеристического излучения проб радиоактивными источниками Cd^{109} , Pm^{147} , Gd^{153} и др. Определен порог чувствительности на молибден в сухих пробах и растворах, на олово и др. элементы.

Порог для сухих проб оказался равным 3—6 $10^{-3}\%$, а для раствора — 5 мг/литр.

6. С целью проведения абсолютных измерений определена кривая зависимости чувствительности кремниевого ППД, выраженная в имп/сек на $\frac{\text{квант}}{\text{см}^2 \text{сек}}$ от энергии кванта. Максимум чувствительности составил $0,34 \frac{\text{имп}}{\text{сек}} / \frac{\text{квант}}{\text{см}^2 \text{сек}}$. С помощью

этого ППД измерен коэффициент преобразования активности источника тулий—170 в интенсивность $\text{K}\alpha$ -линий различных элементов, когда Tl^{170} используется как составная часть каскадного источника возбуждающего характеристического излучения.

7. Поскольку чувствительность кремниевого ППД резко падает при регистрации К-серии характеристического излучения элементов с Z от 56 до 92, то для анализа на эти элементы был использован рентгеновский $\text{Ge}(\text{Li})$ ППД с разрешением 1 кэв по линии 59,8 кэв (Am^{241}). Исследовалась чувствительность анализа при возбуждении радиоактивными источниками Co^{57} , Tl^{170} , Kz^{85} . Полученные данные свидетельствуют о целесообразности применения детектора при анализе на тяжелые элементы.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР НА ОСНОВЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ, ГЕЙГЕРОВСКИХ И ПРОПОРЦИОНАЛЬНЫХ СЧЕТЧИКОВ И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

К. В. Анисович, Н. И. Комяк,
В. Р. Альперович, Д. А. Гоганов

Дифференциальный детектор рентгеновского излучения, разработанный рядом авторов (Анисович К. В., Комяк Н. И. авт. свид. 212377,), представляет собой конструктивно оформленную совокупность рентгеновского фильтра, вторичного излучателя и счетчика рентгеновского излучения. Анализируемое излучение исследуемой пробы проходит через фильтр, попадая на вторичный излучатель, флуоресценция которого регистрируется счетчиком рентгеновского излучения. Длина волны края поглощения вторичного излучателя при этом должна лежать в более длинноволновой области, чем длина волны края поглощения фильтра. Счетчик регистрирует излучение лишь в том случае, если анализируемое излучение проходит через фильтр и вызывает флуоресценцию излучателя. Этим двум условиям удовлетворяет, в основном, лишь излучение с длиной волны, заключенной между краями поглощения фильтра и излучателя, т. е. при фиксированном материале фильтра и излучателя дифференциальный детектор «настроен» на определенную длину волны.

Эффективность такого детектора (отношение числа зарегистрированных импульсов к числу падающих фотонов заданной энергии на входное окно детектора) и отношение сигнал/фон существенно определяются конструктивными особенностями его реализации.

Было предложено несколько конструкций дифференциального детектора, удовлетворяющих условию максимальной отношения сигнал/фон при условии сохранения достаточной эффективности с использованием в качестве счетчиков излучения сцинтилляционных, пропорциональных и гейгеровских счетчиков. Это потребовало разработки и изготовления кристаллов-сцинтилляторов сложной конфигурации (кольцевой сцинтиллятор с входным окном с внутренней поверхности кольца; отбор света — с основания кольца), а также газовых счетчиков излучения специальной конструкции (полая усеченная пирамида с входным окном с внутренней поверхности пирамиды).

Параметры таких дифференциальных детекторов: эффективность регистрации № $1 \div 2\%$, отношение сигнал/фон $50 \div 150$.

Порог чувствительности дифференциального детектора, определяется вариациями набора импульсов фонового излучения. Эти вариации, в основном, связаны с изменением фона от пробы к пробе. Для измерения фона применяют либо дифференциальные фильтры в качестве фильтров дифференциального детектора, либо дифференциальные излучатели.

Энергетическое разрешение дифференциального детектора, как правило достаточно, чтобы вести уверенное измерение концентрации определяемого элемента в присутствии соседних по атомному номеру элементов. Так для железоникелевых проб, в которых содержание железа от пробы к пробе колебалось в пределах от 20% до 50%, порог чувствительности при определении никеля был равен 0.02% относительных (возбуждение от трубки, Fe, анод, 25 кв, 0,5 ма, $t = 100$ сек.). Проводился также анализ на водные растворы V с использованием в качестве источника первичного излучения кольцевого источника Fe^{55} активностью 1 кюри. Фоновая концентрация была равна 0,3%, порог чувствительности за 100 сек — 0,01%.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛОС СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА С РАЗНЫМ ТИПОМ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

А. Н. Гусатинский, С. А. Немнов

1. Исследованы К-флуоресцентные полосы и спектры поглощения фосфора в ряде его соединений: фосфатах, полупроводниковых соединениях, а также соединениях с металлической проводимостью. Спектры исправлены на размытие внутренним уровнем методом, позволяющим уменьшить искажения типа Гиббса.

2. Спектры эмиссии и поглощения фосфатов интерпретируются как переходы между внутренним атомным уровнем n молекулярными уровнями иона PO_4^{3-} . С использованием литературных данных об L-спектрах этих соединений и расчетов молекулярных уровней тетраэдрических ионов уточнена схема энергетических уровней PO_4^{3-} .

3. Совместное рассмотрение полученных нами К-спектров фосфора в полупроводниковых соединениях и литературных данных об L-спектрах позволяет получить сведения о парциальных плотностях электронных состояний разной симметрии в полиэдре, включающем исследуемый атом, а в не-

которых случаях и во всем кристалле. Нестационарность состояний валентной полосы приводит к качественному отличию отдельных элементов спектров от результатов одно-электронных расчетов.

4. Сопоставление ширин запрещенных полос ΔE , найденных из исправленных спектров для соединений $A^{III}B^V$ с величинами, найденными другими физическими методами, обнаружило их удовлетворительное соответствие. Это позволило сделать оценку ΔE рентгеноспектральным методом для полупроводников более сложного состава.

5. Спектры фосфора в его соединениях с некоторыми переходными элементами приобретают признаки, характерные для металлов. Это находится в соответствии с обнаруженной в них металлической проводимостью.

РЕНТГЕНОВСКИЕ И γ — РЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ НИКЕЛЬ-ХРОМОВЫХ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ И ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ

**П. П. Киричок, В. Ф. Белов, Г. С. Подвальных,
В. В. Войткив, В. П. Бибик**

Исследовано энергетическое положение главного максимума К-краев поглощения и $K \alpha_1 \alpha_2$ линий испускания железа, никеля, хрома, в системе $NiCr_{2-x}Fe_xO_4$ (где $x=0; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,2; 1,6; 1,8; 2$) и химических соединениях: $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; FeS ; $NiSO_4$; $NiCO_3$; $NiCl_2$; $K_2Cr_2O_7$; K_2CrO_4 ; $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Изучен мессбауэровский спектр Fe^{57} в никель-хромовом феррите.

Рентгеновским методом определено катионное распределение, кислородный параметр никель-хромового феррита и показано, что степень ковалентности трехвалентных ионов железа в тетраэдрических позициях возрастает с ростом X .

Установлено изменение параметров мессбауэровского спектра в системе $NiCr_{2-x}Fe_xO_4$ (эффективное поле на ядрах, квадрупольное расщепление). Изменение величины изомерного сдвига коррелирует с изменением параметра кристаллической решетки в зависимости от количества замещенных ионов хрома ионами железа в пределах $0,4 \leq X \leq 2$. Отсюда следует вывод о нестабильности конфигурации электронного остова ионов железа в процессе уменьшения его концентрации в феррите и увеличения степени ковалентности

в соответствующих кристаллографических позициях изученных ферритов.

Из сопоставленных параметров рентгеновских и мессбауэровских спектров делается вывод об электронной конфигурации ионов железа, никеля и хрома в $\text{NiCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. Обсуждается вопрос о влиянии на природу химической связи наличие ионов хрома в никель-хромовом феррите.

Сопоставление К-краев поглощения железа, никеля, хрома в системе $\text{NiCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ и химических соединений: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; FeS ; NiSO_4 ; NiCO_3 ; NiCl_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; K_2CrO_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с К-краями поглощения этих элементов в Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , приводит к выводу о существовании в исследованных соединениях ионов железа, никеля и хрома в различном валентном состоянии.

ИЗУЧЕНИЕ ФЕРРИТОВ С СОДЕРЖАНИЕМ ИНДИЯ И СКАНДИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. Г. Кустовский, П. П. Киричок,
Г. С. Подвальных, П. П. Зарин, Г. М. Рябова

Изготовлены ферриты никеля с содержанием ионов скандия и индия системы $\text{NiFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ и $\text{NiFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$.

Осуществлено изучение К-краев поглощения железа, никеля и К β_5 -линии железа в никелевом феррите при изменении концентрации индия и скандия соответственно.

Показано, что энергетическое положение К-края поглощения железа в системах $\text{NiFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ и $\text{NiFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ изменяется в зависимости от количества ионов Fe замещенных ионами In и Sc. Характер изменения положения К-края поглощения железа зависит от электронного строения ионов In и Sc. Установлен ход изменения положения К β_5 -линии железа в зависимости от концентрации ионов In и Sc.

Энергетическое положение К-края поглощения никеля в пределах ошибки измерений не изменяется.

Пользуясь правилом Кунцля, установлено валентное состояние ионов железа и никеля в исследуемых ферритах.

Исследовано изменение электрических (удельное электропроводление) и магнитных свойств (магнитная индукция, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, магнитная проницаемость) в зависимости от количества ионов индия и скандия в изучаемых системах $\text{NiFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ и $\text{NiFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$.

Обсуждается связь выводов, полученных рентгеноспектральным методом, с данными электрических, магнитных и мессбауэровских измерений.

На основании рентгеноспектральных данных сделана попытка объяснить влияние электронной структуры ионов-активаторов на физико-химические свойства ферритов с содержанием индия и скандия.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И СКАНДИЯ В СКАНДИЙСОДЕРЖАЩЕМ МАГНЕТИТЕ

Г. С. Подвальных, П. П. Киричок,
Д. Е. Бондарев

В работе проведены исследования энергетического положения К-спектров поглощения и излучения железа, а также К-спектров излучения скандия в скандийсодержащем магнетите состава $Fe^{2+} Fe_{2-x}^{3+} Sc_x O_4$, где $x=0; 0,1; 0,2; 0,4$. Параллельно последним исследованиям проведено изучение изменения электросопротивления и коэрцитивной силы в скандийсодержащем магнетите в зависимости от количества ионов скандия и обнаружены важные особенности их изменения. Резко возрастает электросопротивление и изменяется коэрцитивная сила.

Энергетическое положение К-края поглощения железа в изучаемом твердом растворе $Fe^{2+} Fe_{2-x}^{3+} Sc_x O_4$ с возрастанием количества ионов скандия смещается в коротковолновую сторону по отношению к таковому в Fe_3O_4 . Максимум $K\beta_{5-}$ линии железа смещается в длинноволновую сторону при переходе от Fe_3O_4 к $Fe^{2+} Fe_{1,6}^{3+} Sc_{0,4} O_4$. Наблюдается изменение интенсивности $K\beta_{5-}$ линии железа в зависимости от количества ионов скандия, введенных в магнетит.

В феррите системы $Fe^{2+} Fe_{2-x}^{3+} Sc_x O_4$ со структурой шпинели, энергетическое положение $K\alpha_1 \alpha_2$ -линий скандия изменяется по отношению к таковым в полуторном окисле скандия, что, по-видимому, является результатом изменения плотности d-электронов в атомном объеме скандия. Асимметрия $K\alpha_1 \alpha_2$ -линий скандия с возрастанием количества скандия в образце увеличивается. Отношение интенсивности $K\alpha_1$ -линии к интенсивности $K\alpha_2$ -линии понижается.

На основании рентгеноспектральных данных и сопоставления их с другими сведениями об электрических и магнитных свойствах возможно сделать вывод о том, что электронная структура ионов железа и скандия в скандийсодержащем магнетите изменяется в зависимости от количества ионов-активаторов — ионов скандия. В процессе ферритизации, по-видимому, сначала заполняется $4s^0$ — оболочка скандия электронами, образовавшимися за счет перехода $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, потом заполняется $3d^0$ — оболочка, как за счет свободных электронов, так и главным образом, за счет электронов от возбужденных ионов кислорода, которые, в свою очередь получают электроны от ионов железа. Такой способ заполнения $3d^0 4s^0$ — оболочек скандия уменьшает количество свободных электронов системы. Подтверждением этого является резкое возрастание удельного электросопротивления.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В $Mg-Mn$ ФЕРРИТАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

П. П. Киричок, Г. С. Подвальных, Л. М. Летюк, Н. В. Кобря, В. Я. Гармаш

Получены К-края поглощения железа и марганца в магний-марганцевых ферритах нестехиометрического состава.

Энергетическое положение К-края поглощения марганца в ферритах более коротковолновое чем в MnO и $MnCO_3$. С уменьшением количества марганца в феррите от 0,86 до 0,105 край поглощения смещается по отношению к таковому в MnO от 0,3 до 2 эв.

Положение главного максимума К-края поглощения железа соответствует таковому в Fe_2O_3 , где ионы железа находятся в трехвалентном состоянии.

Смещение К-края поглощения марганца в сторону больших энергий свидетельствует о существовании в ферритах ионов марганца с валентностью больше 2.

Наличие в $Mg-Mn$ ферритах нестехиометрического состава высших степеней окислов марганца Mn^{3+} , Mn^{4+} свидетельствует о малой вероятности образования ионов, поскольку возможна реакция $Fe^{2+} + Mn^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Mn^{2+}$ при температуре ферритизации.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОВ Mn и Fe НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРИТОВ

**Д. Е. Бондарев, П. П. Киричок,
И. Г. Зиновьева, Г. С. Подвальных**

Мессбауэровским и рентгеновским методами исследована система литий-марганцевых ферритов состава $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, где $x=0,00; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$.

Изучено изменение положения К-спектра поглощения и испускания железа и марганца в системе литий-марганцевых ферритов. Энергетические положения К-спектров поглощения и испускания железа и марганца изменяются в зависимости от содержания марганца в феррите. Наблюдается изменение электронной структуры ионов марганца и железа.

По мессбауэровским спектрам поглощения определены величина химического сдвига, квадрупольного расщепления, магнитного поля на ядрах в зависимости от количества ионов железа, замещенных ионами марганца.

Установлена корреляция между изменением энергетического положения К-края поглощения железа и величиной химического сдвига.

Предпринята попытка объяснить изменение физических свойств в литий-марганцевых ферритах на основании данных об электронной структуре ионов, образующих феррит.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ И МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИЕВЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРИТОВ

**П. П. Киричок, В. Ф. Белов,
Г. С. Подвальных, О. Р. Боровская,
Л. Г. Кустовский**

Рентгеноспектральным и мессбауэровским методами исследованы магнийскандиевые и марганецскандиевые ферриты составов $\text{MgFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ и $\text{MnFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$, где $x=0; 0,04; 0,08; 0,17; 0,22$.

Изучены К-спектры поглощения железа, марганца и скандия. Энергетическое положение К-краев поглощения Fe, Mn изменяется с возрастанием количества ионов скандия в $\text{MeFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$. Положение К-края поглощения скандия смещается в длинноволновую сторону по отношению к такому в Sc_2O_3 . Наблюдается изменение структуры К-спектра

поглощения скандия. В крае поглощения скандия в $\text{MnFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$, где $x=0,08; 0,17; 0,22$ интенсивность длинноволнового максимума менее ярко выражена, чем в полукристаллическом окисле скандия. С возрастанием количества ионов скандия в феррите интенсивность длинноволнового максимума монотонно понижается, что обусловлено, по-видимому, заполнением $3d^0$ и $4s^0$ оболочек скандия за счет электронов, образовавшихся в результате реакций типа $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ и $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$ в процессе ферритизации. Энергетическое положение К-края поглощения марганца в $\text{MnFe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ более коротковолновое, чем в окисле марганца MnO .

По мессбауэровским спектрам поглощения Fe^{57} рассчитаны величина химического сдвига, квадрупольного расщепления и магнитного поля на ядрах Fe^{57} . Величина химического сдвига с возрастанием количества ионов скандия уменьшается. Установлена тенденция к корреляции между изменением величины химического сдвига и энергетического положения К-края поглощения железа, что дает основание сделать вывод об изменении электронной структуры ионов железа. Магнитные поля на ядрах железа, расположенных в октаэдрических и тетраэдрических пустотах различны и изменяются незначительно.

Совместное рассмотрение рентгеноспектральных и мессбауэровских спектров скандийсодержащих ферритов убедительно показывает, что в исследуемых ферритах имеет место изменение электронной конфигурации образующих ионов железа, марганца и ионов-активаторов скандия.

На основании данных рентгеноспектральных и мессбауэровских исследований сделана попытка объяснить механизм заполнения $3d^0 4s^0$ оболочек скандия и влияние ионов скандия на физические свойства ферритов с высоким быстродействием.

«РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ V—Ga»

**З. З. Курмаев, В. П. Белаш, С. А. Немнонов,
И. А. Брытов, Н. С. Воробьева**

Проведено качественное рассмотрение характеристик энергетического спектра электронов в сплавах системы V—Ga: V+15 ат% Ga, V+25 ат% Ga, V_3Ga , V_2Ga по эмиссионным флуоресцентным спектрам К-серии переходного элемента. Для сплава V+25 ат% Ga получена L_{III} -эмиссионная полоса ванадия. Сопоставление рентгеновских эмиссионных К и L-спектров для V_3Ga проведено совместно с данными расчета полосовой структуры (Маттхейс, 1965).

ВЛИЯНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФОРМУ $K\alpha_{1,2}$ -ЛИНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Р. В. Ведринский, Ю. Рихтер,
В. В. Кривицкий, В. П. Саченко**

$K\alpha_{1,2}$ -линии переходных элементов четвертого периода обладают рядом специфических особенностей. Их ширина необычно велика, форма не является дисперсионной и характеризуется размытием длинноволновой стороны, в результате чего индекс асимметрии их больше единицы. Существующая в настоящее время теория этих особенностей объясняет их качественным учетом взаимодействия между $2p$ -и неспаренными внешними $3d$ -электронами.

В настоящей работе изучается влияние многоэлектронных эффектов в зоне проводимости на форму $K\alpha_{1,2}$ -линий переходных элементов методом функции Грина. Для фурье-образа гриновской функции дырки, переходящей с $1s$ на $2p$ -уровень вычисляются первые четыре момента в приближении Хартри. Знание этих моментов позволяет построить функцию, которая обладает всеми свойствами гриновской функции глубокой дырки и учитывает обусловленное ее переходом изменение потенциала, действующего на электрон зоны проводимости. Показано, что влиянием многоэлектронных эффектов при интерпретации $K\alpha_{1,2}$ -линий переходных элементов нельзя пренебречь.

ФОТОИОНИЗАЦИОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ АТОМОВ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ В ОБЛАСТИ УЛЬТРАМЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов

В докладе обсуждаются новые экспериментальные результаты по ультрамягким рентгеновским спектрам поглощения многоатомных молекул.

Изучены следующие спектры поглощения:

- 1) K -спектры фтора в молекулах SF_6 , SiF_4 , CF_4 , BF_3 и NF_3 ;
- 2) $L_{II, III}$ — спектр кремния в молекуле SiF_4 ;
- 3) $L_{II, III}$ — спектры серы в молекулах SO_2 и H_2S ;
- 4) K -спектры азота в молекулах NF_3 и NH_3 .

Проводится сопоставление K -спектра фтора с $L_{II, III}$ — спектром центрального атома в молекулах SF_6 и SiF_4 . Отмечается подобие тонкой структуры спектров центральных ато-

мов и спектров атомов окружения, свидетельствующее о существовании общей системы возбужденных состояний молекулы.

Обсуждаются следующие общие закономерности в поведении сечений фотоионизации атомов в молекулах SF_6 и SiF_4 :

- а) существование сильных дискретных полос поглощения выше порогов ионизации внутренних оболочек атомов;
- б) большая интенсивность дискретных полос поглощения и незначительная интенсивность непрерывного спектра в районе края поглощения в спектрах центральных атомов.

Из сравнения L_{II, III}-спектров серы в молекулах SO_2 и H_2S с L_{II, III}-спектром серы в молекуле SF_6 высказывается предположение о преобладающем влиянии симметрии молекулы на соотношение между интенсивностями дискретного и непрерывного поглощения в районе края. Обсуждается подобие тонкой структуры K-спектров бора и азота в молекулах BF_3 и NF_3 .

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОСТЕЙШИХ ГАЗОВЫХ МОЛЕКУЛ

Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский,
В. М. Бертенев, В. В. Мурахтанов

1. Рентгеновские K-спектры многоатомных молекул отражают структуру молекулярных уровней: последние эмиссионные линии несут информацию о структуре заполненных молекулярных уровней, а начальная область спектров поглощения отражает в основном электронные переходы на свободные молекулярные орбитали.

В данной работе получены рентгеновские эмиссионные и абсорбционные K-спектры серы в молекулах H_2S , SO_2 , CS_2 и SF_6 . Спектры эмиссии и поглощения приведены к единой шкале энергий, что позволило сопоставить экспериментальные данные с теоретическими расчетами электронной структуры, приведенных нами и другими авторами. Проведена также идентификация рентгеновских линий с молекулярными уровнями, полученными из теоретико-группового анализа данных молекул.

2. Для рассматриваемых молекул получены смещения K-линий относительно элементарной серы. Используя экспериментальные данные и теоретические расчеты зависимости энергии K-линий от заряда получены величины эффективных зарядов атома серы в данных молекулах.

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЛАСТИ УЛЬТРАМЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов

В докладе обсуждаются впервые полученные спектры поглощения фтора в районе К-края поглощения в кристаллах щелочных и щелочно-земельных фторидов (LiF , NaF , KF , RbF , CsF , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2).

В спектрах фтора щелочных и щелочно-земельных кристаллов обнаружена протяженная тонкая структура с четко выраженными максимумами. Отмечается резкое изменение структуры начального участка спектра при переходе от фторидов металлов II периода к фторидам металлов III периода. Наблюдается очевидное сходство тонкой структуры вблизи от края поглощения в спектрах KF , RbF , CsF и CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 .

Установлено, что энергетическое расстояние от максимума эмиссионной полосы до средней точки кривой нарастания поглощения в районе края хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны для всех кристаллов щелочных и щелочно-земельных фторидов.

Делается вывод, что связанные возбужденные состояния с отрицательной энергией (рентгеновские экситоны) не возникают при ионизации К-оболочки фтора в изученных кристаллах. Обсуждается вопрос об отсутствии возбужденных состояний $1s$ -электронов отрицательных ионов фтора в области непрерывного спектра (в зоне проводимости). Рассматривается связь тонкой структуры К-спектров поглощения фтора с особенностями зоны проводимости кристаллов. Показано, что основные детали начального участка спектров положительных ионов в щелочных и щелочно-земельных кристаллах оказываются связанными непосредственно с возбужденными состояниями свободных катионов, что свидетельствует о сильном влиянии вакансии на внутренней оболочке катиона на форму спектров поглощения в районе края.

РАСЧЕТ АБСОЛЮТНЫХ ЭНЕРГИЙ РЕНТГЕНОВСКИХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ HCl

**В. В. Мурахтанов, Т. И. Гужавина,
А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов**

При изучении рентгеновских спектров молекул значительный интерес представляет возможность определения

структуры одноэлектронных уровней молекулы, как занятых так и свободных в основном состоянии. Однако, поскольку в рентгеновском переходе участвуют высоковозбужденные состояния, возникает вопрос, в какой мере такие переходы могут давать информацию о молекуле в основном состоянии, в частности, насколько близки между собой энергетическое расстояние между двумя компонентами эмиссионной линии и разность энергий соответствующих одноэлектронных уровней.

Нами произведен расчет энергий рентгеновских переходов в молекуле HCl:

- а) в приближении замороженных орбиталей;
- б) с учетом искажения волновой функции системы при наличии дырки.

Показано, что поправки, связанные с искажением волновой функции, существенны при расчете абсолютной энергии линии. В то же время расстояние между двумя линиями в эмиссионном спектре тем ближе к разности одноэлектронных энергий, чем меньше энергетическое расстояние между рассматриваемыми линиями.

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОДХОД К ИНТЕРПРЕТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

В. И. Барановский, М. С. Нахмансон

1. Процесс возбуждения рентгеновского электрона в молекуле рассматривается, как правило, на основании следующих моделей:

- а) рентгеновский электрон переходит на ряд связанных уровней в кулоновском поле дырки;
- б) рентгеновский электрон переходит на свободные молекулярные орбитали (МО) системы. Применяя отдельно тот или иной способ описания рентгеновского спектра поглощения (РСП), обычно не удается объяснить все линии спектра. Поэтому представляется разумным объединить оба способа описания спектров: наиболее интенсивные линии РСП могут быть описаны как дипольные переходы на МО, ряд более слабых образует серию Ридберга (с эффективным зарядом $\eta + 1$), некоторые слабые линии возникают в результате квадрупольных переходов на МО.

2. Применяя полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул МО-ЛКАО-ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), можно получить порядок чередования свободных МО молекулы, эффек-

тивные заряды γ на атомах и вклады атомных орбиталей в свободные МО. Эта информация позволяет выделить в РСП линии, связанные с переходом на МО системы и построить серию Ридберга, в которую укладываются остальные линии серии.

3. Рассмотренная выше методика была применена к интерпретации РСП ряда молекул разных групп симметрии: К—РСП хлора в Cl_2 (C_{2v}), К—РСП бора в BF_3 , BCl_3 (D_{3h}), $L_{II, III}$ — РСП кремния в SiCl_4 и в метилхлорсиланах (группы симметрии T_d , C_{3v} , C_{2v}).

КОРОТКОВОЛНОВЫЕ САТЕЛЛИТЫ К $L_{II, III}$ -ЛИНИИ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ С 10 Z 30

В. Ф. Демехин, Е. И. Федоров

В рамках теории краткой ионизации рассчитаны спектральное положение, относительная интенсивность и структура сателлитов К $L_{II, III}$ — ионизации $K\beta_{1,3}$ — линии.

Расчет проводился с использованием самосогласованных функций в приближении промежуточной связи.

При сопоставлении теоретического расчета с экспериментальными данными получено хорошее согласие.

НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ БЕЗДИСПЕРСИОННОГО РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД

Ю. П. Бетин, И. А. Крампит, Ф. М. Липкин

Рассмотрены две модификации бездисперсионного рентгеноспектрального анализа свинцово-цинковых руд, различающиеся способом возбуждения и регистрации аналитических линий.

В одной из модификаций возбуждение аналитических линий осуществляется излучением рентгеновской трубки. Для выделения аналитических линий из вторичного спектра используются селективный фильтр и мишень-конвертор. Энергия К-края поглощения фильтрующего элемента $E_{K\phi}$ превышает значение энергии аналитической линии E_L , а энергия К-края поглощения мишени-конвертора $E_{K_{mk}} < E_L$. При этом обеспечивается селективная регистрация вторичного излучения в узком диапазоне энергий $E_{K_{mk}} < E < E_{K\phi}$. В частности для выделения линии $ZnK\alpha$ ($E_{ZnK\alpha} = 8,6$ кэВ)

применяются медный селективный фильтр ($E_{KCu} = 9,98$ кэВ) и никелевая мишень-конвертор ($E_{KNi} = 8,33$ кэВ). Аналитическим параметром при определении цинка является величина $N_{ZnK\alpha}/N_s$ ($N_{ZnK\alpha}$ — интенсивность линии $ZnK\alpha$; N_s — интенсивность рассеянного на пробе перфичного излучения, регистрируемого в диапазоне 12,6—22,0 кэВ). Для выделения рассеянного излучения перед окном счетчика, регистрирующего рассеянное излучение, помещается селеновая мишень-конвертор ($E_{KSe} = 12,65$ кэВ).

Величина отношения $N_{ZnK\alpha}/N_s$ не зависит от изменения содержания в пределах 0,0—10,0% других элементов (Fe, Pb), ассоциирующих с цинком в Pb—Zn рудах.

Регистрация отношения $N_{ZnK\alpha}/N_s$ осуществляется с помощью двухканальной установки на пропорциональных счетчиках рентгеновского излучения с измерителем отношения скоростей счета в двух каналах.

При соответствующем подборе спектрального состава перфичного излучения, селективных фильтров и мишеней-конверторов данный способ может быть применен для определения других элементов (Fe, Pb) в Pb—Zn рудах. Порог чувствительности при реализации данного способа составляет около 0,05—0,1% анализируемого элемента.

Другая модификация бездисперсионного рентгеноспектрального анализа Pb—Zn руд основана на возбуждении характеристического рентгеновского излучения $PbL\alpha\beta$ и $ZnK\alpha\beta$ с помощью радиоизотопного источника Cd^{109} . Эффективности возбуждения характеристического рентгеновского излучения $FeK\alpha\beta$, $ZnK\alpha\beta$, $PbL\alpha\beta$ находятся при этом в соотношении 1,0:3,0:2,5 соответственно. Характеристическое излучение определяемых элементов выделяется с помощью сбалансированных фильтров (пары фильтров Se—Ga и Cu—Ni для линий $PbL\alpha\beta$ и $ZnK\alpha$ соответственно). Для коррекции результатов определения одного из элементов (Pb), при изменяющемся содержании других, на двухканальном рентгеноспектральном анализаторе измеряется величина $N_{PbL\alpha\beta}/N_s$, где N_s — скорость счета в пике однократно рассеянного излучения ($E_s \sim 20$ кэВ). При оценке порога чувствительности, определяемого как величина содержания, при которой сигнал равен 10% фона, получены значения $C_{пор}^{Pb} = 0,06\%$, $C_{пор}^{Zn} = 0,02\%$ (активность источника $Cd-109 \sim 700$ мккюри, время измерения — 6 мин).

Обе модификации предназначаются для проведения анализа в «насыщенных» слоях.

**ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМУЛ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И РАССЕЯННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ПРИ ПУЛЬПОВИДНОМ СОСТОЯНИИ
ВТОРИЧНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ**

Б. А. Стулов

При рентгеноспектральном флуоресцентном анализе слабопоглощающих материалов в случае, когда флуоресценция снимается со всей площади образца, необходимо учитывать геометрию излучающего слоя. Однако, уменьшая работающую высоту кристалла-анализатора h , можно добиться того, что излучающий слой постоянен на всей толщине образца d . Это наступит, когда площадь, с которой снимается флуоресценция меньше облучаемой площади образца в

$$1 + \frac{d}{h} \frac{\sin(\varphi + \Psi)}{\sin\varphi}$$

и более раз (излучатель — прямоугольный)

Необходимо различать два вида весовых концентраций компонент, составляющих пульпу. Первый — это концентрации, показывающие относительное содержание компонента i в пульпе C_{in} , второй вид — содержание в твердом C_{it} . Очевидно, что

$$C_{in} = C_{it} \cdot C_{tn} \quad (1)$$

Если достаточно измельченная твердая проба состоит из элемента A и наполнителя любого состава H , то пульпу этой пробы можно рассматривать как однородную трехкомпонентную смесь — A , H и вода. Из формулы М. А. Блохина для трехкомпонентных систем, используя (1) и выражение C_{tn} через плотность пульпы, имеем для интенсивности аналитической линии элемента A от пульпы:

$$I_A = K_A C_{AT} \left[(d_A - d_H) C_{AT} + (d_H + d_B) + \frac{d_B \left(\frac{1}{\rho_A} - \frac{1}{\rho_H} \right) C_{AT} + \left(\frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_B} \right)}{\frac{1}{\rho_A} - \frac{1}{\rho_B}} \right]^{-1}$$

$$d_i = M_{i,c}^* / \sin\varphi + M_{Ai}^* / \sin\Psi$$

ρ_i — плотность.

Когда крупность частиц твердой фазы пренебречь нельзя, ослабление излучения компонентом на пути dx кроме поверхностной плотности образца, очевидно, пропорционально вероятности того, что данный компонент попадает на участок dx .

Формула интенсивности флуоресценции получена в данном случае в виде:

$$\bar{I}_A = \frac{K_A}{V_A} \left(\int e^{-(M_A^e - M_{AA}^e) D_A} dV_A \right) C_{AT} C_{TR} \left\{ \frac{1}{\sin \varphi} [(M_{A^*}^* - M_{iB}^*) C_{AP} \bar{P}_{iA} + (M_{iA}^* - M_{iB}^*) C_{HP} \bar{P}_{iH} M_{iB}^*] + \frac{1}{\sin \varphi} [(M_{AA}^* - M_{AH}^*) C_{AP} \bar{P}_{AA} + (M_{AH}^* - M_{AB}^*) C_{HP} \bar{P}_{AH} + M_{AB}^*] \right\}^{-1} \quad (3)$$

D_A и V_A — линейные размеры и объем излучающей частицы; \bar{P}_A и \bar{P}_H — среднее значение вероятности того, что частицы, содержащие элемент А и частицы наполнителя, участвуют в ослаблении излучения — рассчитывается отдельно для первичного и флуоресцентного излучения.

Предположив, что число частиц твердого, находящиеся в определенном объеме пульпы, подчинено закону Пуассона, получен явный вид вероятностей \bar{P}_A и \bar{P}_H . Когда D_A и $D_H \rightarrow 0$ формула (3) переходит в (2).

При выводе формулы (3) не накладывается никаких ограничений на относительные размеры частиц различных типов.

Формула, учитывающая влияние изменения крупности частиц твердого на интенсивность первичного излучения, рассеянного пульпой, получена в предположении, что элементарным рассеивающим объемом является объем пульпы, содержащий одну частицу.

Расчеты интенсивности рентгеновской флуоресценции и рассеянного излучения, выполненные на ЭВМ «Минск-22», хорошо согласуются с экспериментальными данными.

ВОПРОСЫ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ БЕЗДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА Б. Н. Васичев, Г. М. Мурашко

При определении следов вещества с помощью электронного зонда применяют, так называемый, бездисперсионный метод анализа. Этот метод анализа еще недостаточно хорошо

изучен, в то время как вопросы регистрации рентгеновского излучения разработаны достаточно хорошо. Данная работа посвящена некоторым вопросам бездисперсионного анализа, и в частности, таким как чувствительность и разрешающая способность. Намечаются пути повышения чувствительности и разрешающей способности бездисперсионного метода анализа. Получена зависимость предельных значений чувствительности и точности анализа следов вещества для чистых элементов от $Z=11$ до 92 и для бинарных систем. Экспериментально показано, что предельная чувствительность увеличивается с увеличением разрешающей способности детектора, так как увеличение разрешающей способности детектора позволяет уменьшить энергетическое окно спектрометра, а следовательно, уменьшить фон, не уменьшая интенсивности аналитической линии. Зависимость предельной чувствительности от энергетической ширины окна имеет минимум, соответствующий оптимальной ширине окна. Это свидетельствует о том, что факторами, ограничивающими чувствительность дисперсионного метода, в ряде случаев являются малая ширина энергетического окна и низкая эффективность регистрации, приводящие к уменьшению интенсивности регистрируемой линии и падению предельной чувствительности.

Показано, что зависимость интенсивности аналитических линий от энергии бомбардирующих электронов имеет экстремальное значение, соответствующее значению $nU_k = U_{opt}$ (U_k — критический потенциал возбуждения, U_{opt} — оптимальное напряжение возбуждения). Для очень тонких образцов ($10 + 100 \text{ \AA}$) интенсивность аналитических линий монотонно возрастает с увеличением энергии бомбардирующих электронов по закону $I \sim (U - U_k)^{2,5}$. С увеличением тока зонда интенсивность растет линейно для образцов любых толщин. На основании этих данных можно на конкретном приборе выбрать оптимальные условия возбуждения при определении следов вещества для любого элемента.

Известно, что часть своей энергии электроны расходуют на нагрев и разрушение образца. Поэтому увеличение плотности тока в погоне за увеличением чувствительности может сделать невозможным проведение анализа. Рассчитаны зависимости максимального тока зонда от диаметра зонда для ряда приборов и определены границы плотности тока для ряда образцов (в основном металлических). При очень малых диаметрах зонда ($0,01 \div 0,3 \text{ мкм}$) разрушение образца невозможно из-за малой плотности тока и высокой теплоотдачи образца. При высоколокальном анализе следов веще-

ства можно увеличить чувствительность путем повышения плотности тока зонда, используя для формирования зонда короткофокусную линзу (конденсор-объектив) с корректором сферических аберраций 5-го порядка и электронную пушку с гексаборидлантановым или иридийцириевым катодом, обеспечивающим плотность тока до $10 \div 50$ а/см². Чувствительность можно увеличить, применив 4π детектор (на основе полупроводникового счетчика) для регистрации рентгеновского излучения. Предварительные расчеты показывают, что при таком подходе к поставленной задаче предельную чувствительность можно повысить на два порядка по сравнению с результатами, полученными до настоящего времени.

Использование вычислительной техники в бездисперсионном методе анализа позволяет несколько улучшить разрешающую способность метода по сравнению с разрешающей способностью используемого детектора. Разрешающая способность детектора в бездисперсионном спектрометре улучшается примерно в $3 \div 5$ раз. Разрешающая способность связана с величиной предельной чувствительности. Разрешение наложенных линий может быть очень высоким, но при этом чувствительность резко ухудшается и близка к 50% содержания элементов в бинарном сплаве.

БЕСКРИСТАЛЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

А. Г. Хиславский, Л. А. Вольф

Быстрое развитие химической промышленности в нашей стране и, в частности, таких ее основных направлений, как производство разнообразных кремнеэлементоорганических мономерных и полимерных соединений, химии кремнефосфорорганических продуктов, создание технически важных полимерных материалов, химических волокон и тканей со специальными свойствами, требует разработки таких методов аналитического контроля, которые, обладая высокой точностью и экспрессностью элементопределений, позволяют автоматизировать сам процесс анализа. Это связано с тем, что существующие методы анализа идентификации перечисленных материалов разработаны недостаточно. Нередко используются традиционные трудоемкие методы химического анализа, которые к тому же зачастую не позволяют производить измерений при совместном присутствии ряда гетероатомов (например, определение фосфора в присутствии железа) ввиду по-

мех или маскировки. Методы анализа на легкие элементы (алюминий, кремний, фосфор, сера, хлор) являющихся основными компонентами указанных продуктов, не обладают большой точностью и препоративно мало удобны.

В последнее время появилась возможность для определения легких элементов применить бескристалльный рентгенофлуоресцентный метод, обладающий большой аналитической универсальностью и основанный на возбуждении и регистрации рентгеновской флуоресценции определяемых элементов. При этом благоприятные условия анализа и достаточная избирательность метода обеспечивались применением для возбуждения рентгеновской флуоресценции легких элементов специальной низковольтной рентгеновской трубки, высоким энергетическим разрешением проточного пропорционального счетчика СРПП-22 в сочетании с дифференциальным амплитудным дискриминатором, селективными фильтрами (специально разработанными на основе высокоэлементонаполненных полимерных пленок) оптимальной рентгенооптической схемой измерений и различными методическими особенностями, обусловленными конкретной аналитической задачей.

В качестве объектов исследования для разработки методики определения фосфора и хлора в полимерных материалах были взяты сополимеры акрилонитрила с дихлорэтиловым эфиром винилфосфоновой кислоты. Разработка методики определения кремния и фосфора осуществлялась на образцах высокомолекулярных кремнеэлементоорганических технологических продуктов типа БФС и на образцах кремнеорганических эфиров кислот фосфора и продуктов их превращений. Кроме того, определялись хлор в частично дегидрохлорированных волокне и сополимерах акрилонитрила с винилхлоридом, фосфор в тканях со специальными свойствами, серы в вискозном волокне и т. д. Ввиду малой глубины проникновения флуоресцентного излучения легких элементов особое внимание было уделено качеству подготовки проб. Наиболее трудным было определение кремния и фосфора при их совместном присутствии. Эта задача решалась различными путями, в том числе были получены аналитические выражения для расчета искоемых концентраций.

Относительная среднеквадратичная ошибка определений (расхождение с контрольным химическим анализом) составила 1—10% в зависимости от задачи. Пороговая чувствительность составила 0,1—0,008%. Приводятся некоторые результаты по определению легких элементов (от натрия и выше) в гелиевой камере малого объема.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ОДНИМ ЭТАЛОНОМ И КОРРЕКТИРОВКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ НА ЭВМ

В. И. Карманов

Объекты рентгеноспектрального анализа в металлургии и сварке, как правило, представляют собой многокомпонентные системы (шлаки, рудоминерало-металлические композиции и т. д.). Нами было установлено, что такие системы можно анализировать по бинарным графикам: зарегистрированная от многокомпонентного образца интенсивность определяемого элемента пересчитывается к бинарной системе по соотношению:

$$I_{\delta} = I_{cm} K \left[1 + \frac{\sum (\Delta M C)_{\delta}}{M_{\delta}} \right]$$

Тем самым учитывается отличие массового коэффициента поглощения характеристического излучения в многокомпонентном образце и бинарных образцах с одинаковым содержанием определяемого элемента. Различие в поглощающей способности сравниваемых образцов по отношению к первичному излучению и величина эффектов избирательного возбуждения учитывается здесь в неявном виде (коэффициент K), в результате чего ошибка в определении концентрации элемента может достигать значительной величины. Так, относительная величина дополнительного возбуждения (M) линии СаК α элементами $Z=21 \div Z=27$ при условии смешанного первичного излучения может достигать 50% основной интенсивности. Расчеты проведены для условий

$$n = \frac{\sin \Psi}{\sin \psi} = 1,72, \quad V = 40 \text{ кВ}$$

W — анод по формуле:

$$M = \frac{C_{\delta} \alpha_{\delta} \left[\frac{I_{\delta}}{I_r} \sum_{\lambda} \frac{I_{\delta} \alpha_{\delta} \lambda^4 L(AB)}{a \lambda^3 + b} + 2 \lambda_0 \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\max}} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0) L(AB) d\lambda}{a \lambda^3 + b} \right]}{\frac{I_{\delta}}{I_r} \sum_{\lambda} \frac{I_{\delta} \alpha_{\delta} \lambda^4}{a \lambda^3 + b} + 2 \lambda_0 \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\max}} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0) d\lambda}{a \lambda^3 + b}}$$

полученной исходя из известных выражений Н. Ф. Лосева для интенсивности флуоресцентного излучения возбужденно-полихроматическим первичным пучком.

Аналогичные результаты получены для элементов S, K, Ti и Mn. Установлено, что в нашем случае эффекты избирательного возбуждения, а также различие в поглощающей спо-

собности образцов можно учесть расчетным путем, пользуясь формулами, предложенными Н. Ф. Лосевым. Это позволяет проводить рентгеноспектральное определение содержания элементов в многокомпонентных образцах с помощью одного эталона.

По приближенным концентрациям анализируемых элементов, определенных с помощью такого эталона на ЭВМ методом последовательных приближений по специальной программе рассчитывается фактический состав анализируемых образцов.

Метод проверен при анализе элементов Fe, Mn, Ti, Ca, K, Si в опытных вариантах покрытий сварочных электродов и шлаков.

СИСТЕМА ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ МИКРОАНАЛИЗЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОБРАЗЦОВ

**Ю. Г. Лаврентьев, В. П. Афонин,
Г. В. Бердичевский, Н. А. Чернецкая,
Л. Н. Поспелова**

Составлена универсальная программа для вычисления результатов количественного рентгеноспектрального микроанализа многокомпонентных систем методом последовательных приближений. Исправление измеренных относительных интенсивностей на поглощение, атомный номер и флуоресценцию от характеристического и непрерывного спектров может производиться любым сочетанием известных методов, имеющих аналитическое выражение. Поправки для стандартов рассчитываются заранее и вводятся перед началом счета соответствующей группы образцов.

На базе общей программы разработаны программы для частных случаев, когда известен качественный состав образцов, и для вычисления поправок для стандартов. Расчет по упрощенным вариантам позволяет значительно экономить машинное время и уменьшить число вводимых данных.

Применение машинного метода расчета позволило за год работы выдать около 500 силикатных анализов, выполненных в Институте геологии и геофизики СО АН СССР на микроанализаторе MS-46.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РЗЭ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ АБСОРБЦИОМЕТРИИ

Ю. П. Бетин, У. И. Котик, М. И. Позина, А. В. Савин

Для контроля и автоматического регулирования процесса экстракции редкоземельных элементов из растворов необходимы экспресс-анализаторы, определяющие концентрации отдельных и суммарное содержание РЗЭ элементов в различных точках технологического процесса.

В докладе кратко описаны способ измерения и принцип действия автоматического анализатора, предназначенного для непрерывного контроля суммарного содержания РЗЭ в растворах, поступающих по байпасной линии из технологического оборудования в анализатор.

Суммарная концентрация РЗЭ определяется путем измерения степени ослабления в растворе потока рентгеновского тормозного излучения радиоизотопного источника P_{m}^{147}/Al (активностью 2÷5 кюри по β -частицам).

Регистрация излучения, прошедшего сквозь кювету с раствором, осуществляется сцинтилляционным счетчиком (ФЭУ-14Б, NaJ (Tl) 50×40 мм). В приборе предусмотрена автоматическая коррекция результатов измерений суммарной концентрации РЗЭ на изменения плотности раствора.

Коррекция по плотности производится с помощью вспомогательного источника жесткого гамма-излучения Cs-137 активностью около 1 мкюри.

Разработанный прибор обладает следующими основными характеристиками: диапазон измеряемых концентраций — 0,5÷10 г/л; средне-квадратичная погрешность измерения $\pm 0,15$ г/л; постоянная времени прибора — 30 сек, допустимый диапазон изменения плотности раствора — 1,0 ÷ 2,0 г/см³.

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

А. П. Никольский, Н. В. Тронева

В литературе по рентгеноспектральному анализу получил распространение целый ряд терминов и определений чувствительности, см. таблицу: чувствительность обнаружения и чувствительность количественных определений (Ю. Г. Лаврентьев и Э. Е. Вайнштейн, 1965), граница обнаружения и чувствительность метода (Н. Kaiser, 1965), порог чувстви-

тельности и чувствительность определений (Н. Ф. Лосев, 1965), чувствительность спектрографа (Либхавски и др., 1964). Обилие терминов и не всегда точных определений затрудняют их использование, сравнение приборов и методов. В ряде аналитических задач, кроме того, имеется необходимость определения чувствительности в диапазоне концентраций от 0 до 100%.

Предлагается общее определение чувствительности, наименьшее изменение концентрации ΔC , определяемое в данном участке концентраций C , при выбранных размерах и составе пробы, режиме работы прибора, длительности анализа t , критерии рассеяния результатов измерений ΔN .

$$\Delta C = \frac{\Delta N (с. т. \& \tau)}{\left(\frac{\partial N}{\partial C}\right)_C}$$

Это определение объединяет различные понятия чувствительности в любом участке концентраций. При $C \rightarrow 0$ ΔN флуктуация фона, при $C \neq 0$ ΔN -флуктуация измеряемой величины (например, числа импульсов). ΔN вычисляется с учетом статистической, методической, аппаратной ошибок (v) и зависит от заданной надежности измерений. Предлагаемое определение позволяет оценивать также микронеоднородности состава объекта анализа.

Примеры расчета чувствительности

1) Квантометр РК-5975, определение кобальта в коваре, образец диам. 16 мм, 34 кв., 31 ма, $t=1$ мин. 44 сек., пучок флуоресценции диафрагмирован до пропускания $\sim 1\%$,

$$\left(\frac{\partial N}{\partial C}\right)_{C=18\%} = 0,04 \frac{1}{\%}$$

$N=0,95$ (в данном случае отношение интенсивностей от образца и эталона), $v=0,3\%$. Для 2 σ -го критерия точности $\Delta N=3\sigma=0,0085$ и $\Delta C=0,21\%$, в районе 18%.

2) Микроанализатор MS-46, 30 кв, 10 мка, 2 μ , $BiL\alpha$ в Pd_3Pb_2 , $t_{обр.} = 500$ сек., $t_{100\%Bi} = 50$ сек., $t_{фона} = 500$ сек., $N_{обр.} = 20000$ имп, $N_{100\%} = 80000$ имп, $N_{\phi} = 10000$ имп, суммарный коэффициент вариации $V=1,5\%$, фактор калибровки (по формулам Филибера—

$$\text{Дэнкампа)} \left[\frac{\partial \left(\frac{N}{N_{100\%}}\right)}{\partial C} \right]_{C=1} = 0,0088$$

$$\Delta C = \frac{1}{0,0088} \frac{2\sqrt{2}(N_{обр.} - N_{\phi}) t_{100\%}}{N_{100\%} t_{обр.}} \mathcal{U} = 0,034\%$$

Используемые понятия и определения, касающиеся чувствительности

Fresenius'Z. anal. chemie 209, 1—18, 1965 H. Kaiser	Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный анализ, Наука, М, 1969, стр. 277	Лаврентьев Ю. Г., Вайнштейн Э. Е., ЖАХ, XX, 918, 1965	Предлагаемое определение
<p>1) Граница обнаружения</p> $\underline{X} = \bar{X}_{\text{вл}} + 3\sigma_{\text{вл}}^*$ $\underline{C} = f(x) \text{ при } X = \underline{X}$ <p>$\sigma_{\text{вл}}^*$ — определяется методом анализа.</p> <p>2) Чувствительность анализа.</p> $\frac{df}{dx}$	<p>1) Порог чувствительности. Определяется наименьшей величиной концентрации, которую еще можно обнаружить на фоне.</p> <p>2) Чувствительность определений характеризуются наименьшей концентрацией элемента, которую можно количественно определить с ошибкой, допускаемой в рамках данной аналитической задачи.</p>	<p>1) Чувствительность обнаружения — предельно малая концентрация Спр, при которой превышение аналитической линии над фоном может быть зарегистрировано с заданной степенью надежности.</p> <p>2) Чувствительность количественных определений — наименьшая концентрация Сопр, начиная с которой коэффициент вариации не будет превышать заданной величины.</p>	<p>Чувствительность — наименьшее изменение концентрации Δc, определяемое в данном участке концентрации С при выбранных размерах и составе пробы, режиме работы прибора, длительности анализа t, критерии рассеяния результатов измерений ΔN</p> $\Delta C = \frac{\Delta N(c, t, \nu)}{\left(\frac{\partial N}{\partial c}\right)_c}$

ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ L-СПЕКТРОВ РОДИЯ И ПАЛЛАДИЯ

М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин,
М. М. Омаров, Е. К. Логвинов

Рентгеноспектральные данные, полученные в результате тщательного изучения последних эмиссионных полос и остальных линий L-спектра родия и палладия, интерпретируются с точки зрения существования в наружной полосе переходного металла нескольких энергетических групп электронов: коллективизированных, локальносвязующих и электронов «остова».

В родии и палладии сделана оценка числа коллективизированных и локальносвязующих электронов. Эмиссионные полосы $L\beta_2$, $L\gamma_1$ и $L\gamma_{2,3}$ родия и палладия получены на двух кристаллах-анализаторах: кристалле (10 $\bar{1}$ 1) с постоянной $d=3336,00$ X в 1-ом порядке отражения и кристалле (10 $\bar{1}$ 0) с постоянной $d=4246,02$ X во 2-ом порядке отражения.

Произведен учет искажений, вносимых аппаратурой и шириной внутреннего уровня.

По полученным данным об относительных интенсивностях всех линий L_I - L_{II} - и L_{III} -спектров определены статистические веса различных s-, p- и d-состояний электронов наружной полосы.

Данные о числах коллективизированных и локальносвязующих электронах хорошо коррелируют с известными спектрами характеристических потерь энергии в родии и палладии.

РАСЧЕТ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ K И L-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАДМИЯ

А. И. Козленков

На основе развитой автором теории «ближнего порядка» проведен расчет тонкой структуры K и L-спектров поглощения кадмия с учетом влияния тепловых колебаний атомов решетки. Для K-спектра получено хорошее согласие с экспериментальными данными Вебера в интервале около 700 электронвольт в положении экстремумов поглощения, а также объяснено наблюдаемое экспериментально увеличение амплитуды колебаний коэффициента поглощения на расстоянии 300—500 электронвольт от края.

САТЕЛЛИТЫ КК- и LL-ИОНИЗАЦИИ

В. П. Саченко, Ю. Рихтер, В. В. Кривицкий

Теория коротковолновых спутников, основанная на приближении «внезапного» возмущения, до настоящего времени применялась для объяснения спутников, возникающих при ионизации двух различных уровней атома. Аналогичные коротковолновые спутники известны, однако, для К-спектров лития и L-спектров натрия, магния, алюминия и кремния. Анализ энергетического положения и формы их позволяет предположить, что это — спутники КК- и LL-ионизации. В настоящей работе на основе самосогласованных расчетов атомов лития и кремния сделана оценка относительной интенсивности таких спутников, а также их энергетического положения. Расчеты показали, что относительная интенсивность указанных спутников составляет порядок 0,01, что согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, относительная интенсивность их довольно быстро убывает с ростом Z . Это обстоятельство объясняет отсутствие таких спутников в случае глубокого уровня кратной ионизации. Следует, однако, ожидать существования таких спутников во всех тех случаях, когда уровень кратной ионизации лежит сразу под уровнем валентных электронов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ IV-й ГРУППЫ (C, Si, Ge, Sn) С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ППВ

В. В. Кривицкий, В. П. Саченко, Н. Н. Харабаев

Предлагается модификация метода присоединенных плоских волн, позволяющая вычислять такие величины, как вероятность перехода из полосы на внутренний уровень, эффективный заряд и т. д., которые необходимы для интерпретации рентгеновских спектров. Показывается, что в рамках этого метода может быть проведена процедура самосогласования. Идея метода заключается в такой перестройке пробной функции метода ППВ, чтобы в матричных элементах векового уравнения разделились бы части, зависящие от типа структуры и от типа атомов, составляющих решетку. Это позволяет без особых затруднений рассчитывать классы соединений, обладающие одинаковым типом структуры.

На основе предлагаемого метода проведен расчет точек высокой симметрии и некоторых симметричных направлений

к-пространства элементов IV-й группы, обладающих структурой алмаза (C, Si, Ge, Sn). Исследованы изменения зонной структуры при переходе от одного кристалла к другому. Также исследовано влияние выбора потенциала кристалла и параметров кристаллической решетки на характер зонной структуры. Расчеты были использованы для интерпретации некоторых особенностей эмиссионных полос и краев поглощения элементов IV-й группы (C, Si, Ge, Sn).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСИЛИЦИДОВ Fe, Co, Ni И ИХ ВЗАИМНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПО РЕНТГЕНОВСКИМ К-СПЕКТРАМ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К. М. Колобова, С. А. Немнонов, Ф. А. Сидоренко .

Проведено изучение структуры К-эмиссионных полос Fe, Co и Ni в их высших силицидах и взаимных твердых растворах.

При переходе от FeSi_2 к CoSi_2 и NiSi_2 расстояние между максимумами подполос ($\text{K}\beta''$ — $\text{K}\beta_5$) в $\text{K}\beta_{5,9}''$ -спектре увеличивается и наблюдается усложнение структуры полосы. В NiSi_2 наряду с этим имеет место увеличение расстояния между максимумом основной $\text{K}\beta_5$ -полосы и серединной коротковолновой ветви.

При разбавлении высшего силицида Ni дисилицидами Fe и Co наблюдается сужение $\text{NiK}\beta_{5,9}''$ -полосы главным образом за счет ее коротковолновой части. $\text{FeK}\beta_{5,9}''$ и $\text{CoK}\beta_{5,9}''$ -спектры, напротив, испытывают расширение. Форма $\text{K}\beta_{5,9}''$ -спектров обоих переходных элементов в одном и том же тройном сплаве одинакова.

Обсуждение полученных результатов проводится совместно с данными магнитных измерений этих же соединений и твердых растворов.

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФОСФОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТОВ

**А. В. Николаев, Э. А. Гальцова,
Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский,
В. В. Мурахтанов, Т. И. Гужавина**

1. Для атома фосфора и серы рассчитаны энергии дырочных конфигураций с дыркой в 1s и 2p оболочках в зависимости от числа валентных электронов. Построена кривая сдвига К-линии атома фосфора и серы в соединениях типа: фосфи-

ноксид—фосфинат—фосфонат—фосфат, сульфид—сульфоксид—сульфон.

2. Рассмотрено влияние разных эффектов на смещение К-края поглощения в рентгеновских спектрах. Показано, что коротковолновое смещение К-края вызвано эффектами изменения заряда и дестабилизации уровней.

3. Произведено сопоставление К-эмиссионных линий серы в соединениях типа R_2S — R_2SO — R_2SO_2 с имеющимся в литературе и произведенными расчетами электронного строения этих соединений.

К ТЕОРИИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МЯГКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В МЕТАЛЛАХ. I. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

О. Б. Соколов, Ю. А. Бабанов

В настоящей работе методом функций Грина рассчитывается интенсивность спектра поглощения мягких рентгеновских лучей в металлах. Показано, что интенсивность поглощения выражается через двухчастичную функцию Грина, которая вычислялась в одноэлектронном приближении как для чистых металлов, так и для металлов с примесями. Наибольший интерес представляют результаты, относящиеся к спектрам поглощения примеси в разбавленных сплавах. В зависимости от величины избыточного заряда примеси претерпевает коренные изменения форма спектра. В работе приводятся графики интенсивности поглощения при различных значениях избыточного заряда, относящиеся к металлам с простой кубической и гранецентрированной решетками. Эта работа является своего рода опорным результатом, с которым будут сравниваться расчеты с учетом электронной корреляции.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭМИССИОННЫХ ПОЛОС НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

**И. С. Слабковский,
Р. И. Крипякевич, Б. Н. Яцки**

На рентгеновском длинноволновом спектрографе (кристалл кварца, плоскость $10\bar{1}0$) проведено исследование эмиссионных К-спектров пластически деформированных железа, никеля и кобальта.

Показано, что K_{β_1} и K_{β_5} - линии деформированного металла смещаются в длинноволновую сторону по сравнению с отожженным металлом. Величина смещения зависит от деформации и увеличивается с ростом последней, достигая $\sim 1,2$ эв при степени деформации 40%. Существенно меняется форма K_{β_5} -полосы. На длинноволновой ее части появляется дополнительный наплыв, энергетическое положение которого зависит от степени деформации. Исследование закаленных образцов показало, что в этом случае меняется, в основном, форма K_{β_5} -линии, а смещение незначительно. Это позволяет сделать предположение, что смещение линии связано с изменением плотности дислокаций, а изменение тонкой структуры K_{β_5} -полосы обусловлено изменением конструкции точечных дефектов типа вакансий.

О СХОДИМОСТИ МЕТОДА ППВ И ЕГО ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ВЕЛИЧИНЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕОРИИ

А. А. Лисенко, А. А. Остроухов

В работе, на основе составленной для ЭВМ БЭСМ-6 программы, исследуется сходимость метода присоединенных плоских волн (ППВ), применяемого для расчетов электронных зон и рентгеновских спектров твердых тел, в зависимости от числа используемых плоских волн (в симметричных и несимметричных направлениях) и числа сферических гармоник. Рассмотрены влияние точности вычисления логарифмической производной радиальной части волновой функции, а также точности задания одноэлектронного потенциала на энергетический спектр. Исследована чувствительность окончательного результата расчета к значениям параметров теории. Результаты работы иллюстрируются на примере энергетического спектра объемноцентрированного железа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВКЛАДА «ЧИСТОГО» ЭФФЕКТА ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ МЕШАЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА

**М. А. Блохин, Т. М. Конарева,
Ш. И. Дуймакаев, В. Т. Белов**

Теоретически и экспериментально изучена зависимость относительного вклада ε «чистого» эффекта избирательного возбуждения в интенсивность линии i определяемого элемен-

та А от интенсивности I_{jv} линии j мешающего элемента В. В предположении монохроматического первичного излучения показана однозначность этой зависимости при постоянном соотношении концентраций элементов В и А и любых изменениях состава наполнителя.

С целью экспериментального выделения вклада ε были приготовлены образцы сложного состава: определяемый компонент—NiO, аналитическая линия $NiK\alpha$, мешающий компонент—ZnO. В контрольной пробе ZnO заменен Cu_2O (поглощающие характеристики Cu_2O и ZnO в широком интервале спектра близки друг другу). Эксперимент подтвердил однозначность зависимости $\varepsilon = f(I_{jv})$ при $C_B/C_A = \text{const}$. Эта зависимость может быть использована в аналитической практике для исправления измеренных интенсивностей на величину чистого вклада избирательного возбуждения. Для этого предварительно строится семейство градуировочных кривых $\varepsilon = f(I_{jv})$ для нескольких выбранных отношений C_B/C_A . Далее ε находится методом последовательных приближений.

СНЯТИЕ ВЫРОЖДЕНИЯ В РЕНТГЕНОВСКОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИИ ЭЛЕМЕНТА ДОБАВКИ (ПРИ ОТСУТСТВИИ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ)

**Ш. И. Дуймакаев, М. А. Блохин В. И. Карманов,
А. И. Шмытов, А. Я. Шполянский**

В предварительно построенном семействе аналитических кривых для различных наполнителей выделим ряд «образцов», у которых интенсивности аналитической линии определяемого элемента одинаковы, но концентрации C_A , а следовательно, и составы наполнителей, различны. Точки, соответствующие этим образцам, расположены на горизонтальной прямой FF. Если к этим образцам добавить постоянное относительное количество некоторого компонента В, то по измеренным интенсивностям I_v яркой линии элементов В в полученных образцах можно построить вспомогательную зависимость $F'F'$ этой интенсивности от C . Из аналитического выражения для $F'F'$ следует, что эта кривая дает монотонное изменение с концентрацией C_A , что и снимает вырождение.

Выполнив такие построения для различных уровней интенсивности FF, получим семейство вспомогательных кривых $F'F'$, каждая из которых соответствует своему уровню FF.

Способ проверен при определении Mn_2O_3 в искусственных пробах с составом, меняющимся в широких пределах. Линия сравнения — $ZnK\alpha$.

Относительная среднеквадратичная ошибка по данным десяти определений оказалась 6%, а по способу внешнего стандарта (с использованием единой аналитической кривой) — 38%. Таким образом предложенный способ существенно снижает вырождение. Рассмотрены выгодные области применения. Отмечено, что одна добавка решает вопрос об анализе на несколько элементов. Метод не требует измерения интенсивности аналитической линии после ее уменьшения за счет разбавления. Для практического применения этого метода особенно удобен квантометр с парными каналами.

РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА, ВОЗБУЖДЕННОГО ПУЧКОМ ПРОТОНОВ

В. П. Афонин, С. Ф. Жидиченко, Н. Ф. Лосев

Развитие методов рентгеноспектральных исследований в последние годы характеризуется интенсивным расширением области их применения на элементы с малыми атомными номерами. Ведутся поиски эффективных источников возбуждения спектров элементов с $Z < 13$. Весьма перспективным в этом плане является способ возбуждения характеристического излучения протонным ударом.

В настоящем сообщении получены выражения для расчета интенсивности рентгеновского излучения, возбужденного в массивном образце пучком протонов. Учтена потеря энергии при проникновении протонов в вещество и поглощение рентгеновского излучения на пути выхода к поверхности образца. С помощью ЭВМ рассчитана интенсивность $AlK\alpha$, $MgK\alpha$, $NaK\alpha$, $FK\alpha$, $OK\alpha$, $СК\alpha$ и $BK\alpha$ -линий при ускоряющих потенциалах от 100 кэВ до 1 МэВ и разных углах падения протонного пучка и отбора излучения. При расчетах величины поперечного сечения ионизации использовано приближение плоских волн Бете-Борна.

Полученные зависимости интенсивности спектров от ускоряющего потенциала атомного номера и длины волны возбуждаемого элемента находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВОГО ВАРИАНТА СПОСОБА КАЛИБРОВКИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

А. Г. Ревенко, Г. В. Павлинский,
В. М. Маков, Н. Ф. Лосев

Эффективность нового варианта способа калибровки показана на примере определения содержаний 8 порообразующих элементов в геологических пробах разнообразного состава. Концентрации анализируемых элементов изменялись в следующих пределах: Al_2O_3 (0,1—25%), SiO_2 (0,5—80%), P_2O_5 (0,01—1,5%), K_2O (0,01—15%), CaO (0,01—90%), TiO_2 (0,01—5,0%), MnO (0,01—15,0%) и Fe_2O_3 (0,01—18%). Теоретически и экспериментально исследованы закономерности изменения калибровочных параметров K_j при вариациях химического состава проб. Рассмотрено влияние фильтрации первичного излучения бериллиевым окном рентгеновской трубки, материала анода и некоторых других факторов на величину этих параметров.

Экспериментальная проверка развитых теоретических положений сделана с использованием 4-х канального флуоресцентного спектрометра с плоскими кристалл-анализаторами LiF , ADP и EDDT . Для определения интенсивности фона (I_f) использовался образец тетрабората лития, а расчет I_f для анализируемых проб выполнялся с помощью предварительно найденной зависимости фона от химического состава излучателей. При определении искомых концентраций и расчете K_j применен метод последовательных приближений. Калибровочные параметры определены с помощью двух международных стандартов GA и BR. Сравнение по t -критерию результатов рентгеноспектрального определения концентрации с данными химического анализа показало отсутствие систематических расхождений. В работе приведены результаты дисперсионного анализа ошибок и достигнутые уровни чувствительности.

ОПЫТ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Т. Н. Гуничева, Г. В. Павлинский, Н. Ф. Лосев,
Л. Пискунова, В. Трифанов

Излагаются накопленные в течение 10 месяцев данные по рентгеноспектральному определению элементов с малыми и средними атомными номерами в горных породах.

Анализировались Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 и K_2O (число

определяемых элементов задавалось аппаратурными возможностями прибора), являющиеся одними из главных породообразующих элементов. Содержания их в исследуемых материалах менялись в пределах от $40 \div 80\%$ SiO_2 и практически от нуля до 30% Al_2O_3 , $10 \div 15\%$ CaO и Fe_2O_3 и 8% K_2O .

Величины предельно допустимых погрешностей определения каждого из компонентов были найдены исходя из точности определения состава стандартов, с помощью которых оценивалась правильность метода анализа. Гарантируемая точность определений (порядка 1% опт.) не выходит за границы возможных значений.

Алгоритм проведения анализа основан на использовании 2-х компонентных эталонов и системы уравнений связи. Решение последней методом последовательных приближений предусматривает использование ЭВМ.

За указанный период нами были проанализированы 500 проб. Поэтапный анализ временных затрат позволил сделать вывод, что наиболее длительными являются приготовление излучателей и операции, связанные с подготовкой полученной информации к математической обработке на ЭВМ. В этих двух направлениях обсуждаются возможные пути повышения экспрессности анализа.

МЕТОДИКА РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Л. И. Полежаева

Предлагается расчетный метод учета поглощения вторичного излучения в пробе при рентгеноспектральном флуоресцентном определении следовых количеств (менее $0,1\%$) элементов 42Mo — 30Zn в силикатных горных породах.

Определение указанных элементов ведется по α или β -линиям К-серии, которая может дополнительно возбуждаться элементами 31Ga — 49In и 79Au — 92U , если они присутствуют в материале излучателя. Однако, горные породы состоят в основном из группы легких элементов с $Z < 30$. Средние содержания в земной коре элементов, вызывающих эффект возбуждения, составляют лишь сотые — тысячные доли процента; действием таких количеств можно пренебречь. Таким образом, при определении следовых концентраций 30Zn — 42Mo в породах эффекты селективного возбуждения практически отсутствуют. В этом случае удельная интенсивность определяемого элемента в разных наполнителях (н) обратно пропорциональна их массовым коэффициентам поглощения:

$$\frac{Y_{H_1}}{Y_{H_2}} = \frac{M_{H_2}}{M_{H_1}} \quad (1).$$

Тогда влияние различного состава сопутствующих элементов может быть вычислено из соотношения их массовых коэффициентов поглощения.

Пусть проба состоит из m элементов, процентные содержания p из них предстоит определить, то есть $m \geq p$. Обозначим через $i=1,2 \dots p$ определяемые элементы, а $j=1,2 \dots m$ элементы пробы. Массовые коэффициенты поглощения μ_{ij} аналитических линий можно записать в виде матрицы: ее строки (j) представляют все элементы пробы, столбцы (i) — определяемые элементы. Для случая i -го элемента уравнение (1) примет следующий вид:

$$\frac{M_{пр i}}{M_{ст i}} = \frac{(Y_{ст}/C_{ст})_i}{(Y_{пр}/C_{пр})_i} \quad (2),$$

где $\left(\frac{Y_{пр}}{C_{пр}}\right)_i$ и $\left(\frac{Y_{ст}}{C_{ст}}\right)_i$ — удельные интенсивности i -го определяемого элемента в пробе и стандарте, $\mu_{пр i}$ — эффективный массовый коэффициент поглощения, обусловленный весовыми

вкладами всех элементов пробы, то-есть во всех случаях подразумевается условие

$$M_{пр i} = \sum_{j=1}^m C_j M_{ij} \quad (3);$$

$$\sum_{j=1}^m C_j \approx 1; C_j - \text{кон-}$$

центрация j -го элемента в пробе или стандарте, $\mu_{ст i}$ — эффективный массовый коэффициент поглощения стандарта, его значение рассчитывается по формуле (3) на основании данных матрицы μ_{ij} и известных априори C_j .

Обозначим через $C_{пр i}^{\sim}$ приближенные значения концентраций определяемого элемента, рассчитанные при непосредственном сравнении интенсивностей аналитических линий от проб и стандартов. Тогда:

$$C_{пр i}^{\sim} = \left(\frac{Y_{пр}}{Y_{ст}/C_{ст}}\right)_i \quad (4).$$

Подставив (2) и (3) в (1), получим:

$$\frac{\sum_{j=1}^m C_j M_{ij}}{M_{ст i}} = \frac{C_{пр i}}{C_{пр i}^{\sim}};$$

отсюда
$$C_{пр i} = \frac{C_{пр i}^{\sim}}{M_{ст i}} \sum_{j=1}^m C_j M_{ij} = C_{пр i}^{\sim} \sum_{j=1}^m \frac{C_j M_{ij}}{M_{ст i}} \quad (5)$$

Отношение $\frac{\mu_{ij}}{\mu_{ст i}}$ — величина постоянная, рассчитанная по

таблицам, обозначим ее a_{ij} . Тогда формула (5) примет вид:

$$C_{при} = \widetilde{C}_{при} \sum_{j=1}^m C_j a_{ij} \quad (6).$$

Формула (6) дает возможность вносить поправку на взаимное влияние элементов в виде линейной комбинации массовых коэффициентов поглощения (или величин им пропорциональных — a_{ij}) и концентраций всех элементов пробы.

Детальный анализ колебаний содержания основных компонентов пород и вытекающих отсюда изменений рентгеновского поглощения привел к ряду статистических обобщений: группа окислов Al, Si, Mg, Na, P при любых колебаниях их содержаний в породах с точностью до 2% отн. не изменяет эффективного массового коэффициента пробы, элементы K, Ca, Fe и в меньшей степени Ti — могут существенно исказить результаты анализа. Эти сведения позволяют сократить количество априорной информации, необходимой для расчета. Аналитическое выражение (6) приобретает следующий вид:

$$C_{при} = \widetilde{C}_{при} \left[\sum_{j=1}^4 C_j a_{ij} + C_n b_i \right] \quad C_n = 1 - \sum_{j=1}^4 C_j$$

Предполагается использование одного стандартного образца для силикатных пород любого состава (кислые, основные, щелочные), различного генезиса (изверженные, осадочные, метаморфические), породообразующих и аксессуарных минералов класса силикатов.

Методика проверена на международных геохимических стандартах, оценка по критерию Стьюдента показала отсутствие систематических расхождений.

При оптимальном выборе параметров рентгеновского спектрометра ФРС-2 (режим, излучатели, анод и др.) для группы элементов 30 Zп—42 Мо обеспечивается чувствительность $1-5 \cdot 10^{-4}$ % и воспроизводимость не хуже 5—7% (при концентрациях выше $5 \cdot 10^{-3}$ %). Расчеты выполняются с помощью настольной вычислительной машины.

Предлагаемый метод пригоден для получения информации, которая может служить основой различного рода геохимических исследований.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

В. И. Рыдник

Предложен новый метод определения массовых коэффициентов поглощения длинноволновых характеристических

рентгеновских излучений с помощью массивных бинарных образцов известного химического состава. С помощью измерения отношений интенсивности этого излучения от одного из элементов образца и чистого эталона этого элемента определяется общий его коэффициент поглощения, который затем пересчитывается в коэффициент поглощения данного излучения во втором элементе образца. Найдена область энергий пучка электронов, возбуждающего излучение, при которой такие измерения наиболее точны.

Сделаны оценки вклада флуоресцентного возбуждения регистрируемого характеристического излучения и показано, что он мал вплоть до высоких энергий пучка электронов и больших атомных номеров второго элемента в образце. Предложенным методом определены массовые коэффициенты поглощения $SK\alpha$ -излучения в Si и $OK\alpha$ -излучения в Al, оказавшиеся близкими к рассчитанным Хенке.

РЕНТГЕНОВСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И γ -РЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ ИНВАРНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

А. З. Мейшиков, Э. З. Курмаев, Е. Е. Юрчиков

1. Исследованы рентгеновские $K\beta_5$ -эмиссионные полосы обеих компонентов ГЦК—FeNi-сплавов в широкой области концентраций.

2. Для сплава 70Fe 30Ni изучались рентгеновские и оптические спектры в γ - и α -состоянии. Полученные спектры свидетельствуют о слабой связи плотности состояний с симметрией кристаллической решетки.

3. На этих же сплавах исследованы изомерные сдвиги методом мессбауэровской спектроскопии. Делаются суждения об изменении плотности 4s-электронов в сплаве, находящемся в γ - и α -состоянии.

4. На основании проведенного комплексного исследования обсуждается вопрос о связи электронной структуры с физическими свойствами инварных сплавов.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ ЦИНКА В МЕТАЛЛЕ, ОКИСЛЕ И ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $Ag-Zn$

В. Г. Зырянов, С. А. Немнонов

Изучены рентгеновские эмиссионные $K\beta_{2,5}$ и L_{III} -полосы цинка в металле, окисле и твердом растворе $Ag+30$ ат. %Zn.

$K\beta_{2,5}$ -полосы возбуждались флуоресцентным методом при вакууме в спектрографе $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

Сопоставление исследованных эмиссионных полос цинка в металле и окисле с имеющимися в литературе $Zn K\beta_{2,5}$ -полосами, $OK\alpha$ -полосой в ZnO и результатами расчета энергетического спектра в ZnO позволяет интерпретировать ряд деталей структуры этих спектров и уяснить причину существенного расхождения в форме $K\beta_{2,5}$ -полосы чистого цинка, полученной разными авторами.

Результаты рентгеноспектрального изучения твердого раствора цинка в серебре дают возможность обсудить характер построения энергетического спектра этого сплава.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С МЕДЬЮ, СЕРЕБРОМ И ЗОЛОТОМ

М. Ф. Сорокина, С. А. Немнов, В. Г. Зырянов

Для исследованных сплавов получены L_{III} -спектры палладия, K - и L_{III} -спектры меди и L_{III} -спектры серебра. Все эмиссионные спектры возбуждались флуоресцентным способом. Для сплавов палладия с медью и золотом исследовалась также относительная интенсивность $L\beta_2$ -линии палладия.

В L_{III} -эмиссии серебра и меди добавление палладия вызывает единообразные изменения — появление дополнительной интенсивности на коротковолновом склоне, которую, как показывают оценки, нельзя приписать сателлитам.

L_{III} -эмиссия палладия при добавлении меди ведет себя иначе, чем при добавлении серебра или золота.

Наблюдаемые в сплавах эффекты связываются с особенностями электронной структуры чистых компонентов. Предлагается модель электронной структуры сплавов исследованного типа.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОСЫ ТИТАНА И ВАНАДИЯ В ИХ ГИДРИДАХ И ДЕИТЕРИДАХ

Е. А. Жураковский, В. П. Дзегановский, А. А. Чертков, Л. Н. Осинская

В системах $Ti - H$, $Ti - D$ и $V - H$, $V - D$ рентгеноспектрально исследованы несколько гомогенных областей существования устойчивых гидридных и дейтеридных

фаз. Совмещение внешних полос эмиссии с соответствующими краями поглощения обнаружило отсутствие существенных изменений в тонкой структуре и энергетическом положении спектров при переходе от гидрида к дейтериду, что может быть связано с сохранением в тех и других основных кристаллохимических и кристаллоструктурных соотношений.

В случае гидридов и дейтеридов титана структура валентной зоны складывается из трех энергетических подполос, из которых две, наименьшая и наибольшая связаны своим происхождением с $1s$ -состояниями водорода, обнаруживая четкую концентрационную зависимость. Спектрально эти три подполосы проявляются в трехглавой форме последней $K\beta$ -полосы титана. Наиболее четкая концентрационная зависимость от процентного содержания H отмечается у третьей высокоэнергетической подполосы, представляющей собой, по-видимому, полосу проводимости.

У гидридов и дейтеридов ванадия структура валентной зоны складывается из двух подполос — третьей высокоэнергетической. Самая низкоэнергетическая полоса, идентифицируемая как $K\beta''$ — сателлит, обнаруживает четкую зависимость от содержания водорода (дейтерия). По интенсивности она гораздо больше, чем в сплавах систем $Ti-H$ и $Ti-D$. Наличие связей $Me-H$ ($Me-D$) в обеих системах можно усмотреть из поведения длинноволнового максимума поглощения, который на определенном этапе насыщения водородом исчезает. Межатомное взаимодействие в системе $Ti-H$ ($Ti-D$) лучше объясняется по модели «металлического» состояния водорода (Уббелоде-Уманский), тогда как в фазах системы $V-H$, по-видимому, над металлическим преобладает ионное взаимодействие.

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХАРАКТЕРЕ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ВАНАДИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

В. П. Дзегановский

Проведено систематическое рентгеноспектральное исследование чистого ванадия и его карбидов, нитридов, гидридов и дейтеридов в областях гомогенности этих соединений. Получены K - и L -спектры эмиссии и K -края поглощения ванадия и K -спектры эмиссии легкого элемента (исследование гидридов и дейтеридов проводилось по K -спектрам эмиссии и поглоще-

ния ванадия). Эмиссионные полосы исправлялись на аппаратные искажения и ширину внутреннего уровня. При анализе полученных данных использованы L-края поглощения ванадия, полученные Фишером.

1. Установлено, что электроны валентной полосы металлического ванадия осуществляют два типа межатомного взаимодействия — металлоковалентный и металлический. Участвующие в связях s-, p- и d-уровни частично гибридизованы.

2. Энергетический спектр электронов в карбидах и нитридах состоит из трех полос. Верхняя полоса сформирована d_{ϵ} и p-уровнями ванадия (вероятно, с примесью s-уровней) и p-уровнями углерода (азота). Расположенная ниже полоса сформирована d_{γ} - и p-уровнями ванадия, и p-уровнями легкого элемента. Низкоэнергетическая полоса сформирована s-уровнями легкого элемента с примесью p- и d-уровней ванадия.

3. Анализ спектров эмиссии, проведенный с учетом кристаллохимических характеристик соединений и относительного положения валентных уровней ванадия и углерода (азота), позволил оценить участие электронов различной симметрии в межатомном взаимодействии и установить его характер. Электроны высокоэнергетической полосы осуществляют связи V—V, характер которых близок к таковому в чистом металле. Электроны двух нижних полос осуществляют ковалентное взаимодействие V—C (N), причем связи поляризованы. С увеличением содержания легкого элемента характер связи изменяется; в карбидах усиливается ковалентное взаимодействие V—C и металлоковалентное V—V, в нитридах — ковалентное V—N (с ростом поляризации этих связей).

4. Образование карбидов и нитридов сопровождается ковалентным расщеплением p-уровней, увеличивающимся с ростом содержания легкого элемента, и электростатическим расщеплением d-уровней на группы, d_{ϵ} - и d_{γ} -симметрии.

5. Энергетический спектр электронов в гидридах и дейтеридах двухполосный: верхняя полоса сформирована электронами ванадия p- и d-симметрии, осуществляющими связи между атомами ванадия. Характер этих связей мало изменяется по сравнению с чистым ванадием. Нижняя полоса сформирована s-электронами водорода (дейтерия) и dp-электронами ванадия. Электроны этой полосы осуществляют ковалентное взаимодействие V—H (D), связи V—H (D) поляризованы. Взаимодействие V—H усиливается с ростом содержания водорода. Результаты исследования частично подтверждают «понную» теорию Гибба-Либовица.

6. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что электронное строение исследованных соединений ванадия и характер межатомного взаимодействия в них определяются, в основном, электронной конфигурацией атомов легкого элемента, положением их валентных уровней относительно валентных уровней ванадия и, в меньшей степени, размерным фактором.

Результаты исследования показывают также, что модель «жесткой полосы» по Бильцу неприменима для описания электронного строения этих соединений.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ ВАЛЕНТНОЙ ПОЛОСЫ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ТИПА V_3X

**Т. Н. Бондаренко, В. П. Дзегановский,
Е. А. Жураковский, И. Н. Францевич**

Соединения ванадия типа V_3X ($X=Si, Ga, Ge, Sn, Co$) были исследованы методом рентгеновской спектроскопии для проверки предположения о близости их электронного строения, обусловленной одинаковой кристаллической структурой, а также с целью сопоставления экспериментальных данных с расчетом $N(E)$, проведенным Маттхайсом. Получены К- и L-спектры эмиссии и К-края поглощения ванадия в этих соединениях.

Обнаружены закономерные изменения спектров эмиссии ванадия: увеличение полуширины $VL\alpha_{1,2}$ -полос с ростом Z_X и смещение их коротковолнового края в сторону высоких энергий при увеличении числа валентных электронов на ячейку. Относительная интегральная интенсивность $VL\alpha_{1,2}$ -полос увеличивается по сравнению с чистым ванадием (за исключением V_3Co , где она не изменяется по сравнению с металлом). Форма $VL\alpha_{1,2}$ -полос мало изменяется по сравнению с полосой металла, а положения максимумов совпадают с таковыми для чистого ванадия. Форма $K\beta_5$ -полос сложнее, чем у металла, их ширины и смещение коротковолнового края полос увеличиваются с ростом числа валентных электронов на ячейку. Форма К-краев поглощения ванадия в V_3X мало изменяется при замене атома X (также, как и положения характерных точек краев). В соединениях с одинаковой концентрацией электронов в элементарной ячейке наблюдается общность формы начальной области поглощения.

Сопоставление К- и L-спектров ванадия в V_3X , совмещенных в единой энергетической шкале, подтвердило сделанное предположение и показало, что основные выводы расчета (в частности, касающиеся распределения d-уровней) подтверждаются экспериментом. Электронное строение V_3Co отличается от остальных V_3X большим перекрытием s-, p- и d-подполос и значительно меньшей плотностью d-уровней под поверхностью Ферми, что связано с тем, что Co является переходным металлом, в отличие от остальных компонентов X.

Результаты сопоставления электронного строения V_3Co , V_3Ga и V_3Ge подтверждает вывод Маттхайса о влиянии характера фононного спектра на сверхпроводящие свойства соединений V_3X .

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Fe_3Me

И. В. Кавич, В. Г. Сниюшко,
А. Г. Миколайчук, Я. Н. Синицкий

На рентгеновском длинноволновом спектрографе ДРС-2 с флуоресцентной приставкой проведено исследование $K\alpha_{1,2}$, $K\beta_5$ -линий и K-края поглощения железа в соединениях Fe_3Me ($Me = Al, Si, Ge, Sn$).

Показано, что при переходе от чистого железа к соединениям типа Fe_3Me наибольшие изменения претерпевает $K\beta_5$ -полоса и K-край поглощения железа. Форма и ширина $K\alpha_{1,2}$ -линий почти не изменяется. Различное смещение положения K-края и $K\beta_5$ -полосы, а также различная степень изменения их структуры связывается с перераспределением электронов между атомами железа и Me (Al, Si, Ge, Sn) в данных соединениях.

Результаты исследования структуры рентгеновских спектров эмиссии и поглощения сопоставляются с изменением электрофизических свойств этих соединений.

ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СТРОЕНИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Fe-Ge$ и $Fe-Zr$

Я. И. Дутчак, В. Г. Сниюшко, И. В. Кавич

Получены эмиссионные спин-дублетные $K\alpha_{1,2}$ -линии и $K\beta_5$ -полоса железа в системах $Fe-Ge$ и $Fe-Zr$. Для этих же веществ получены спектры поглощения. На основании сме-

щения линии $K\alpha_{1,2}$, а также смещения и изменения ширины $K\beta_5$ -полосы высказано предположение о переходе электронов атомов германия и циркония в 3 d-полосу железа. К-край поглощения подтверждает изменение межатомного взаимодействия в исследуемых системах. Результаты спектральных исследований сопоставлены со структурными и кристаллохимическими данными.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ ЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

В. И. Соколенко

В физике тонких пленок получен обширный экспериментальный материал, касающийся межзонных переходов валентных электронов, влияния дефектов, роли свободных носителей, роли электронов более глубоких зон и т. д. Главным источником информации по этим вопросам оказались экспериментальные исследования фундаментальных оптических свойств.

В указанных исследованиях имеются свои трудности. Некоторых из них можно избежать, используя рентгеноспектральный метод. Особенно последний должен быть эффективен в физике многослойных пленочных систем. К тому же сам метод технологичен, что значительно увеличивает его ценность.

Однако рентгеноспектральный метод еще недостаточно широко применяется при исследовании полупроводниковых не только пленочных, но и массивных веществ. Поэтому исследованию пленочного кремния, предназначенного для многослойной структуры, предшествовало исследование массивного монокристаллического полупроводникового кремния.

Было сделано предположение, что эмиссионная $K\beta_{1x}$ -полоса несет информацию не только о зоне проводимости и о валентной зоне, но и о запрещенной зоне, которая в значительной степени определяет электрические свойства полупроводникового кремния. Это предположение разрешает противоречия результатов работ Фарино (1) и Фогеля (2).

При такой интерпретации эмиссионных полос $K\beta_1$ и $K\beta_x$, становится очевидным, что структура эмиссии в промежутке $K\beta_1$ — $K\beta_x$, который соответствует запрещенной зоне, является результатом наложения «хвостов» зон и эмиссии с примесных состояний, что доказывается экспериментально.

Полученные результаты позволяют оценивать и изучать запрещенную зону не методом Фогеля (2), который требует дополнительного подтверждения в силу противоречия с теорией Костарева (3), а путем изучения эмиссионных спектров полупроводников и диэлектриков.

В работе проведено сравнение рентгеновских эмиссионных спектров монокристаллического, поликристаллического массивного и пленочного кремния, определены некоторые различия и сделана попытка качественно объяснить их.

Л и т е р а т у р а

1. I. Farineu, Ann. d. Phys., 10, 20, 1934.
2. Я. Фогель. ЖЭТФ, 9, 1217, 1939.
3. А. И. Костарев. ЖЭТФ, 22, 5, 632, 1952.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ Si—Cr

А. И. Соколенко, Л. И. Резник, И. Б. Старый

В последнее время появился повышенный интерес к исследованию аморфных и полуаморфных конденсатов как в связи с их большой перспективой применения в области запоминающих устройств ЭВМ (1), так и в связи с построением теории конденсированного состояния твердых тел (2).

Экспериментальных работ в этом направлении недостаточно, поэтому всестороннее исследование конденсированного состояния различными методами крайне необходимо.

Данная работа посвящена изучению вакуумных конденсатов Si—Cr, исходным материалом которых служил химически чистый CrSi₂, широко применяющихся в микроэлектронике и радиоэлектронике.

Конденсаты CrSi₂ интересны тем, что:

- 1) обладают полупроводниковыми свойствами;
- 2) претерпевают при термической обработке в интервале 20—800°C аллотропное превращение типа: аморфная фаза (неупорядоченная неравновесная структура) → кристаллическая фаза (высокоорганизованная с большой степенью упорядоченности гексагональная структура).

Указанное превращение должно сопровождаться изменением в электронной структуре атомов элементов-компонентов конденсата.

Наиболее полные данные в отношении изменения электронной структуры атомов-компонентов в сплавах и соединениях можно получить рентгеноспектральным путем, исследуя и сопоставляя рентгеновские спектры и поглощения, и испус-

кания всех элементов-компонентов в нескольких состояниях для каждого из них.

Исходя из этого, основной задачей данного исследования является:

изучение влияния температуры отжига конденсатов Si—Cr на рентгеновские спектры эмиссии и поглощения Si и Cr.

В работе изучались форма и энергетическое положение $K\beta_{1X}$ -полосы Si (первичным методом возбуждения) $K\beta_1$ — $K\beta_5$ -линий Cr (вторичным возбуждением) и K-спектров поглощения в конденсатах Si—Cr в интервале 20—800°C.

Образцы готовились испарением в вакууме химически чистого $CrSi_2$ и гомогенизировались либо естественным старением в течение 100 часов, либо выдержкой в вакуумной термопечи в течение 900 сек. при соответствующих температурах отжига.

Основные результаты работы следующие:

1. $K\beta_{1X}$ -полоса Si в спектрах аморфных и кристаллических конденсатов в пределах точности эксперимента не смещается по сравнению с соответствующей полосой в массивном $CrSi_2$ и смещается незначительно в коротковолновую сторону по сравнению с соответствующей полосой в массивном Si.

2. Изменяется форма самой $K\beta_{1X}$ -полосы. $K\beta_1$ -максимум, отчетливо выделяющийся с длинноволновой стороны в спектре чистого и аморфного конденсата, в сплаве $CrSi_2$ и в кристаллическом конденсате менее ярко выражен. При этом изменяется его относительная высота.

3. В $K\beta_1$ — $K\beta_5$ -спектре Cr в $CrSi_2$ и в конденсате Si—Cr обнаружено отличие от соответствующего спектра при переходе из аморфного в кристаллическое состояние в изменение интенсивности максимумов эмиссии.

4. Положение K-края Cr в конденсатах Si—Cr существенно отличается от положения K-края хрома в металле.

5. K-край Cr в случае аморфного и полуаморфного конденсата смещен в длинноволновую область по сравнению со случаем кристаллического конденсата.

6. Тонкая структура K-края рентгенопоглощения атомов Cr в пленках существенно отличается от соответствующей структуры K-краев в массивных Cr и $CrSi_2$. Различия наблюдаются в начальной области основного края, в резкости двух главных максимумов и в далекой коротковолновой части спектра.

Указанные выше изменения в спектрах испускания и поглощения интерпретированы, исходя из изменения межатомных расстояний при переходе конденсатов из аморфного в кристаллическое состояние.

Л и т е р а т у р а

1. Ovshinsky S. R., Sci. j, 1969, 5a, 2, 73—78.
2. Немошкаленко В. В. Автореферат докторской диссертации, К., 1970.

К-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И ХРОМА В НЕКОТОРЫХ ИХ СПЛАВАХ ХАРАКТЕРНЫХ СОСТАВОВ

**В. Д. Добровольский, А. В. Коваль,
С. М. Каральник***

На рентгеновском спектрометре со сцинтиляционной регистрацией получены кривые К-края поглощения железа, а также никеля и хрома в ряде сплавов на железной основе при составах, для которых известны такие особенности, как отклонения от правил аддитивности изменения параметра решетки с концентрацией (Веггарда) и образования и превращения различных фаз ($\alpha \rightleftharpoons \beta$, $\alpha \rightleftharpoons \gamma$).

Констатированы изменения в тонкой структуре К-края поглощения элементов (особенно железа) в ряде исследованных случаев, отражающие изменения электронной структуры атомов, имеющие место при этом.

Высказываются соображения о деталях механизма указанного изменения, в частности, о происходящей в ряде случаев $4sp \rightarrow 3d$ перегруппировке электронов атомов железа под влиянием атомов компонентов сплавов.

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ TiSi и TiGe

Г. И. Илькив, И. В. Кавич

В работе излагаются экспериментальные результаты по изучению К-спектров поглощения и эмиссии ($K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_5$ -линий) титана в изоморфных соединениях TiSi и TiGe, а также по температурной зависимости электропроводности этих соединений.

* В измерениях принимала участие студентка Е. М. Гуляева.

Установлено, что $K\beta_5$ -полоса в соединениях TiSi и TiGe имеет двухгорбовую структуру с дополнительным максимумом на расстоянии $\sim 1,2$ эв от основного максимума полосы. Причем вся $K\beta_5$ -полоса сдвинута в длинноволновую сторону в TiSi на 0,7 эв., а в TiGe 0,3 эв. Форма и энергетическое положение $K\alpha_{1,2}$ -линий титана в соединениях почти не изменяются по отношению к чистому титану. Ход коэффициента поглощения в соединениях не одинаков, имеет сложную структуру, которая связывается с электронной конфигурацией наружных электронных оболочек атомов; при этом K -край поглощения в соединениях смещается в коротковолновую сторону (TiSi—2,5 эв, TiGe—2,0 эв).

Исследование температурной зависимости электропроводности соединений TiSi и TiGe позволило определить ширину запрещенной зоны. Сопоставление ширины запрещенной зоны этих полупроводниковых соединений с шириной энергетической щели, полученной рентгеноспектральными методами, как разности между спектральными положениями максимума $K\beta_5$ -полосы титана и основного K -края поглощения, показывает, что между ними существует определенная корреляция.

На основании полученных результатов эксперимента сделаны заключения о природе междуатомного взаимодействия в этих соединениях.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИИ ОТ УСКОРЯЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ПО ПЕРВИЧНЫМ СПЕКТРАМ

Т. А. Куприянова, С. А. Дицман

В настоящей работе показана возможность использования зависимости отношения интенсивностей анализируемой линии в объекте и эталоне от ускоряющего напряжения для определения концентрации элементов при электроннозондовом микроанализе. Искомая концентрация

$$C_a = \lim_{E_0 \rightarrow E_q} \frac{I_A}{I_{(A)}} \cdot \frac{i_A}{i_{(A)}}$$

определяется экстраполяцией экспериментально полученной зависимости $\frac{I_A}{I_{(A)}} \cdot \frac{i_a}{i_{(a)}}$ от ускоряющего напряжения до значения, соответствующего критическому потенциалу возбуждения анализируемой линии.

Гистограмма ошибок, построенная с использованием как литературных, так и оригинальных данных показывает, что из 165 определений концентрации точность не хуже $\pm 2,5\%$ отн. получена в 96 случаях, что составляет 58%.

Использование предложенного приема может быть особенно эффективно, когда необходимые для вычисления концентрации другими методами параметры известны недостаточно точно, а также при исследовании многокомпонентных систем, состав которых заранее неизвестен.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРАХ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

И. В. Сорокин, В. А. Богданов

Для исключения влияния состава растворов на результаты определений концентраций элементов предлагается модифицированный метод гипотетических эталонов (1).

В стакан с прозрачным для рентгеновских лучей дном наливается анализируемый раствор и измеряется интенсивность аналитической линии определяемого элемента. Затем в этот же стакан (с раствором) опускается шайба (подложка) в виде усеченного конуса, изготовляемая из определяемого элемента (или элемента, обычно служащего внутренним стандартом) и измеряется интенсивность линии, испускаемой шайбой. Излучение, выходящее от шайбы, как и излучение, исходящее из раствора, прежде чем выйти наружу, будет испытывать поглощение в толще раствора. Величина этого поглощения будет зависеть от массового коэффициента поглощения раствора.

Таким образом, создается возможность устранять влияние изменения общего состава, растворов при их анализе рентгеноспектральным флуоресцентным методом. При этом возможны два варианта определения элементов в растворах:

А. Если изготовить шайбу из того же элемента, который надлежит определять, то получается модифицированный метод гипотетических эталонов (1). Но в этом случае за счет того, что поверхность шайбы не параллельна доньшку стакана, расчетная формула получает более простой вид:

$$C_x = K \frac{I_x - I_\phi}{I_{шт} - I_x} \cdot C_{ст.}$$

где: C_x — концентрация определяемого элемента в г/л,
 $C_{ст.}$ — концентрация элемента в стандартном растворе,

- I_x — интенсивность аналитической линии определяемого элемента (вместе с фоном),
 $I_{ш}$ — суммарная интенсивность линий, исходящая из шайбы, раствора и фона,
 $I_{ф}$ — интенсивность фона (для аналитической линии),

«К» и «а» — постоянные величины, которые определяются экспериментально.

Б. Если изготовить шайбу из элемента, обычно служащего элементом сравнения, например, из молибдена при определении ниобия, то получаем метод квази — внутреннего стандарта, так как последний не равномерно распределен в растворе, а локализованно. (Для расчетов используется обычная формула для метода внутреннего стандарта).

Анализ растворов по варианту А устраняет не только влияние изменения общего состава растворов на результаты определений, но и эффекты селективного поглощения. Эффекты же селективного возбуждения, хотя полностью и не устраняются, но в значительной степени ослабляются.

Вариант Б целесообразно использовать в тех случаях, когда подбор внутреннего стандарта не вызывает каких-либо затруднений, например, эффектов селективного поглощения сравниваемых линий и когда в распоряжении аналитика имеется двухканальная рентгеноспектральная установка.

Методика опробована при определении ниобия, тантала, олова, урана, германия и элементов цветных металлов в технологических растворах и показала удовлетворительные результаты.

Эта методика пригодна для непрерывного анализа растворов с целью контроля технологических процессов на соответствующих предприятиях.

Л и т е р а т у р а

В. П. Быков и И. В. Сорокин — Зав. лаб. XXXII, № 4 (1966 г.).

О ВАРИАНТЕ УЧЕТА ЭФФЕКТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТОДОМ РАЗБАВЛЕНИЯ ОБРАЗЦА

**И. С. Смирнова, В. Г. Дубинин,
Б. М. Масленников**

В последнее время получают развитие методы рентгеноспектрального анализа, в которых учет взаимных влияний осуществляется путем различных приемов оценки коэффици-

ента поглощения, основанных на разбавлении пробы. В недавно вышедшей работе (R. Terian, Spectrochim. acta, 24B, 447, 1969) предложен метод, дающий возможность вообще исключить коэффициенты поглощения из формулы для концентрации и рассчитать искомую концентрацию по результатам 4-х измерений интенсивности от образца, разбавленного образца и стандартов.

В настоящей работе предлагается вариант учета эффектов поглощения методом разбавления образца, отличающийся простотой осуществления и удобством контроля за ходом анализа.

Эмпирически установлена формула:

$$\ln I = A - K \ln \mu \quad (1),$$

где: I — интенсивность на 1%, μ — массовый коэффициент поглощения для аналитической линии, A и K — константы для данного элемента при постоянных условиях эксперимента. Эта зависимость установлена для ряда элементов: P, K, Ca, V, Mn, Fe, Cu, As, путем измерений на чистых соединениях, а для области малых концентраций подтверждена на искусственных смесях.

Константы A и K в формуле (1) определяются по эталонным образцам. В качестве эталонов используется набор чистых химических соединений, выбранных таким образом чтобы был охвачен широкий диапазон значений μ . При определении малых содержаний используются искусственные смеси.

Анализируемый образец с концентрацией C_x и коэффициентом поглощения (μ_x) разбавляется в определенной пропорции (например, в 2 раза) известным разбавителем (μ_p) и измеряются интенсивности от неразбавленного и разбавленного образцов I_1 и I_2 . Используя выражение (1), имеем два уравнения:

$$\ln \frac{I_1}{C_x} = A - K \ln \mu_x; \quad \ln \frac{I_2}{0,5 C_x} = A - K \ln (0,5 \mu_x + 0,5 \mu_p)$$

из которых находятся μ_x и C_x .

Описанная методика иллюстрируется на примерах определения железа и марганца (десятые доли %) в образцах золы растений, ванадия (целые %) в образцах сернокислотного катализатора и кальция (десятки %/%) в технологических продуктах. Полученные результаты сравниваются с результатами химического анализа, а также с результатами полученными другими рентгеноспектральными методами.

Работа проводилась на рентгеновском спектрометре типа «Флюоропринт».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ДЛИННОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА (1,7—2,7 Å)

А. П. Косинов, Г. И. Рехколайнен

Измерение массовых коэффициентов поглощения (μ) проб и эталонов позволяет реализовать способ рентгеноспектрального флуоресцентного анализа по внешнему стандарту с учетом этих коэффициентов (Н. Ф. Лосев, 1960; Ю. Т. Лаврентьев и Г. В. Павлинский, 1966). Техника определения μ разработана для коротковолновой области спектра ($\leq 1,6—1,7$ Å) и успешно применяется при анализе разнообразных объектов. Определение μ для больших длин волн встречает принципиальные затруднения, основным из которых является трудоемкость (или невозможность) изготовления из компактного или порошкового материала тонкослойных однородных абсорбентов с равномерным распределением материала по площади. Здесь очевидна необходимость использования растворов. Кроме того, конструкция существующих длинноволновых спектрометров не рассчитана на измерение μ . Между тем, применение указанного способа анализа в области длин волн более 1,7 Å важно для практических целей, так как в этой области расположены аналитические линии многих элементов (например, Ti—Co, P.З.Э. и др.). Нами предлагается методика измерения μ для растворов в области спектра до 2,7 Å, в принципе применимая и для более длинноволновых линий.

Измерения проводились на четырехканальном квантometре с фокусировкой по Соллеру, изготовленном в Институте химии Кольского филиала АН СССР (фотография прибора приводится). Рентгеновская трубка типа БХВ-7 с медным анодом работала при напряжении 35 кв и силе тока 25 ма и питалась от высоковольтного аппарата ФРС-2. Расстояние от окна трубки до поверхности образца составляет 15 мм, угол $\varphi = 90^\circ$, углы $\Psi = 20^\circ$. Держатель образцов рассчитан на применение различных кювет. Для анализа растворов используются пластмассовые кюветы диаметром 35 мм с герметичными крышками из тонкой лавсановой пленки. Коллиматоры Соллера длиной 100 мм изготовлены из медных пластин толщиной 0,05 мм. Зазор между пластинами 0,1 мм. Рабочее сечение коллиматора 12×12 мм². Кристаллы-анализаторы из LiF имеют размеры 60×15 мм². Простая рычажная кинематическая схема обеспечивает одновременное согласованное вра-

шение кристалла и счетчика. Диапазон углов поворота кристалла составляет 0—55° (до 3,3 Å). Каналы вакуумируются. Образец и счетчики находятся вне вакуума. При данной работе применялись сцинтилляционные счетчики типа СРС-1-0 со стойками ССС. Перед торцом счетчика расположена камера для помещения держателя абсорбентов.

Приготовление абсорбента заключалось в пропитывании фильтровальной бумаги исследуемым раствором. Удовлетворительной оказалась бумага Filtras № 91, достаточно однородная по плотности. На предварительно взвешенный бумажный диск диаметром 20 мм наносились 1—2 капли раствора. Избыток раствора нежелателен, так как при вертикальном положении абсорбента раствор может распределиться по бумаге неравномерно. При необходимости можно использовать несколько слоев бумаги и соответственно большее количество раствора. Смоченные диски помещались между двумя лавсановыми пленками толщиной 6 микрон, натянутыми на пластмассовые кольцевые оправы. Оправы плотно входят одна внутрь другой, что исключает испарение раствора. Приготовленный абсорбент взвешивают, вычисляют поверхностную плотность m , помещают в держатель и устанавливают камеру (фотография держателя абсорбентов приводится).

В держатель образца квантометра помещается чистый элемент (либо его соединение), линия которого исследуется. Используемый канал настраивается на эту линию. Выполняются два измерения: с абсорбентом — сухой фильтровальной бумагой (I_0) и с бумагой, пропитанной раствором (I). Массовый коэффициент поглощения вычисляется по известному соотношению:

$$\mu = \frac{\ln(I_0/I)}{m} \quad (1)$$

Были определены массовые коэффициенты поглощения в лантане, церии, празеодиме, неодиме и самарии для девяти линий в интервале длин волн 1,723 Å ($\text{SmL}\gamma_1$) — 2,660 Å ($\text{LaL}\alpha_1$). Из чистых элементов-поглотителей приготовлены пять растворов точно известного состава. Растворителем (наполнителем) являлась смесь 1 : 1 по объему концентрированной азотной кислоты и воды. (Состав растворов приводится). На выбранных длинах волн измерены μ наполнителя (μ_n) и каждого раствора (μ_p). Массовый коэффициент элемента-поглотителя μ_n вычислялся на основе правила аддитивности:

$$M_n = \frac{M_p - M_n C_n}{C_n} \quad (2),$$

где C_n и C_n — концентрации наполнителя и элемента-поглотителя.

Воспроизводимость определения μ характеризуется относительной среднеквадратичной ошибкой 5%. В таблице (таблица приводится) приведены полученные результаты и дано сравнение найденных с ранее опубликованными значениями (Л. С. Биркс, 1966).

Предлагаемая методика определения массовых коэффициентов поглощения может быть использована при анализе различных растворов и легкорастворимых веществ.

СПОСОБ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ С УЧЕТОМ ПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ПРОБ (ВАРИАНТ СПОСОБА РАЗБАВЛЕНИЯ)

Г. И. Рехколайн, Л. А. Россоха

При анализе по внешнему стандарту быстрым и удобным представляется способ разбавления (Ш. И. Дуймакаев и М. А. Блохин, 1965). Предлагается вариант этого способа в применении к растворам.

Известную формулу для интенсивности линии вторичного спектра от «толстого» образца можно записать в виде:

$$J = KC / \left(\frac{M_i}{\sin \varphi} + \frac{M_i}{\sin \psi} \right) = KC / \Sigma \quad (1).$$

Положим в дальнейшем величину K постоянной. Выражая концентрацию в г/л, имеем:

$$J = KC / 1000 \rho \Sigma \quad (2).$$

где: ρ — плотность пробы. Сравнивая пробу x с эталоном $э$, получаем выражение для неизвестной концентрации:

$$C_x = C_э (I_{1,x}/I_{1,э}) (\rho_{1,x}/\rho_{1,э}) \Sigma_э \Sigma_x / \Sigma_э \quad (3)$$

где: индекс «1» относится к неразбавленному раствору. Величины, пропорциональные поглощающим характеристикам Σ_x и $\Sigma_э$, можно получить, используя разбавление образца. Для неразбавленного раствора:

$$J_1 = KC / 1000 \rho \Sigma \quad (4).$$

Для раствора, разбавленного по объему в n раз нейтральным разбавителем ρ с плотностью ρ_p и поглощающей характеристикой Σ_p :

$$J_n = KC / 1000 [\rho_1 \Sigma + \rho_p \Sigma_p (n-1)] \quad (5).$$

Из (4) и (5) получаем:

$$\Sigma / \Sigma_p = (n-1) \rho_p J_n / (J_1 - J_n) \rho_1 \quad (6).$$

Для водных растворов естественно брать в качестве разбавителя воду. При проверке способа была выбрана кратность разбавления $n = 4$, когда обеспечивается достаточно большая разность $I_1 - I_n$ даже для наиболее концентрированных растворов.

Таким образом:

$$\Sigma / \Sigma_{H_2O} = 3 J_4 / (J_1 - J_4) \rho_1 \quad (7).$$

Проверка способа была проведена на примере определения Р.З.Э. цериевой группы (лантан, церий и самарий) по $L\alpha_1$ -линиям в синтетических растворах известного состава. Вариация поглощающих характеристик растворов в широких пределах достигалась изменением концентрации Р.З.Э. и добавлением в растворы «сильного» поглотителя — хлористого калия. Самарий определялся в присутствии больших количеств лантана, который селективно поглощает $Sm L\alpha_1$ -линию (состав растворов приводится). Анализ выполнялся на четырехканальном квантометре, описанном в предыдущем сообщении (сообщение 1), а также на длинноволновом спектрометре ДРУС, переоборудованном для анализа растворов. На обоих приборах получены идентичные результаты.

Оказалось, что непосредственная подстановка в формулу (3) значений величин $\Sigma_x / \Sigma_{H_2O} \rho_{H_2O} / \rho_{H_2O}$, найденных из выражения (7), приводит к грубым ошибкам в результатах анализа. Это можно объяснить влиянием фильтрации первичного излучения, что приводит к изменению коэффициента K при изменениях состава растворов, в том числе и при разбавлении. Данное затруднение устраняется с помощью графического эталонировочного приема, который заключается в выборе «гипотетического» эталона, имеющего одинаковую с пробой поглощающую характеристику.

Если подобрать эталон так, чтобы $\Sigma_x = \Sigma_{\text{э}}$ то формула (3) упрощается:

$$C_x = C_{\text{э}} (\gamma_{1,x} / \gamma_{1,\text{э}}) (\rho_{1,x} / \rho_{1,\text{э}}) \quad (8).$$

Выбор такого эталона выполняется следующим образом. Изготавливается исходный эталонный раствор, имеющий наибольшую (из практически встречающихся) поглощающую характеристику Σ . Последовательным разбавлением его водой готовится серия эталонов, один из которых берется в качестве эталона сравнения («э, ср.») (состав эталонов приводится). Измеряются плотности растворов. Аликвот каждого раствора разбавляется в четыре раза водой. Измеряются интенсивности $I_{1,\text{э}}$ и $I_{4,\text{э}}$. По формуле (7) вычисляются значения $(\Sigma/\Sigma_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{э}}$. Затем строятся три графика в координатах: $(\Sigma/\Sigma_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{э}} - I_{1,\text{э}}/I_{1,\text{э,ср}}$; $I_{1,\text{э}}/I_{1,\text{э,ср}} - C_{\text{э}}$; $\rho_{1,\text{э}} - C_{\text{э}}$. При неизменных условиях опыта система графиков постоянна (рисунки графиков приводятся). На анализируемой пробе выполняют аналогичные операции: определяется $\rho_{1,x}$, аликвот пробы разбавляется в 4 раза водой, измеряются $I_{1,x}$ и $I_{4,x}$. Вычисляется $(\Sigma/\Sigma_{\text{H}_2\text{O}})_x$. Кроме того, измеряется $I_{1,\text{э,ср}}$ -интенсивность на неразбавленном эталоне сравнения. Из первого графика по найденному значению $(\Sigma/\Sigma_{\text{H}_2\text{O}})_x$ определяется величина $I_{1,\text{э}}/I_{1,\text{э,ср}}$ для «гипотетического» эталона и вычисляется $I_{1,\text{э}}$. Из второго графика находят соответствующую концентрацию $C_{\text{э}}$, из третьего — плотность $\rho_{1,\text{э}}$ «гипотетического» эталона. Измеренные и найденные из графиков величины подставляют в формулу (8) и вычисляют неизвестную концентрацию.

СПОСОБ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПО ВНЕШНЕМУ СТАНДАРТУ С УЧЕТОМ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕРВИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ

Г. И. Рехколайнен

Интенсивность I_m -линии вторичного спектра в предположении, что первичное излучение монохроматично и отсутствуют эффекты дополнительного возбуждения, выражается соотношением (Н. Ф. Лосев, 1969):

$$I_m = K \frac{C}{\Sigma} \left(1 - e^{-m\Sigma} \right) \quad (1),$$

где

$$\Sigma = \mu_1 / \sin \psi + \mu_i / \sin \psi$$

Для насыщенного («толстого») слоя образца.

$$J_{\infty} = K \frac{C}{\Sigma} \quad (2)$$

При способе внешнего стандарта сравниваются интенсивности исследуемой линии I_x и I_z определяемого элемента от пробы (x) и эталона (э) с известной концентрацией C_z . Определяемая концентрация C_x выражается формулой (при насыщенном слое):

$$C_x = C_z \frac{J_x^* \Sigma_x}{J_z^* \Sigma_z} = C'_x \frac{\Sigma_x}{\Sigma_z} \quad (3), \text{ где:}$$

$$C'_x = C_z J_{\infty}^* / J_x^*$$

Известен способ анализа по внешнему стандарту с учетом поглощающей характеристики Σ (В. П. Быков и И. В. Сорokin, 1956) графическим путем на основе измерения интенсивности от подложки. Неудобство способа — необходимость работы при постоянной поверхностной плотности материала m . Способ не дает количественной оценки величины Σ . Нами предлагается простой способ учета Σ , основанный на количественном определении этой величины.

Из исследуемого вещества готовят два образца: первый — с насыщенным слоем, второй — с ненасыщенным слоем при произвольной поверхностной плотности m , которую определяют взвешиванием. Измеряют интенсивность исследуемой линии I_m и I_{∞} . Поглощающую характеристику образца вычисляют из соотношения, вытекающего из (1) и (2):

$$\Sigma = \frac{1}{m} \ln \frac{J_{\infty}}{J_m - J_m} \quad (4)$$

При анализе дополнительно к I_x^* и I_m^* измеряют интенсивность I_z^* от насыщенного слоя эталона. Для анализа достаточно иметь один эталон, поглощающая характеристика которого Σ_z предварительно была определена. Значение Σ является константой для данного вещества при неизменных условиях опыта. Неизвестную концентрацию определяют по формуле (3).

Способ был проверен на примере определения ниобия и олова в различных по составу синтетических порошковых пробах (состав образцов приводится). Анализ проводился на спектрометре ФРС-2. Рентгеновская трубка типа БХВ-6 с медным анодом работала при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Угол отбора вторичного излучения = 17° Истертые до

пудры порошки набивались в алюминиевые кюветы площадью 3 см². Для насыщенных образцов глубина кюветы была 1 мм, для ненасыщенных — 0,1—0,2 мм. Величина при этом варьировала в пределах 10—30 мг/см². Интенсивности измерялись при времени счета 100 сек. Аналитическими служили линии NbK α_1 и SnK α_1 . Эталоном были произвольно выбранные образцы (результаты измерений и расчетов приводятся).

Воспроизводимость (среднеквадратичная относительная ошибка) определения величин $C_{x'}$, Σx и C_x составила соответственно 1,5—2%, 3% и 3—4%. В интервале определяемых концентраций от 1% до 90% точность анализа составляла 4—5% относительных. Способ прост в исполнении и может быть осуществлен на спектрометре любой конструкции, без дополнительных приспособлений.

УЧЕТ АБСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОБ МЕТОДОМ ДВУСТОРОННЕЙ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

А. В. Пивоваров, И. А. Рубанов

Известны различные приемы по уточнению результатов анализа с помощью определения абсорбционных характеристик проб.

В отличие от этих приемов нами предлагается находить поправочные коэффициенты, характеризующие абсорбционные свойства, посредством замеров интенсивностей рентгеновской флуоресценции, исходящей от облучаемой поверхности плоскопараллельной пробы и от ее обратной стороны. Используя выведенное уравнение для флуоресценции аналитической линии со стороны необлучаемой поверхности пробы как функции толщины образца, состава наполнителя, геометрической установки образца в первичном пучке и режима работы трубки, показывается возможность применения данного метода для анализа элементов коротковолновой области спектров.

Новый метод апробирован на материалах, содержащих иттрий. В работе проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных.

АБСОЛЮТНЫЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

О. И. Яровский, В. И. Кирейцев

1) **Анализ пород.** Наиболее распространенным рентгено-спектральным анализом в настоящее время является относительный анализ, поскольку он проходит с применением эталонов с известным химическим составом. Нами разработана методика, при которой возможен количественный анализ ряда элементов-примесей без привлечения эталонов. Для этого строится зависимость интенсивности I_i аналитической линии i -го элемента от его концентрации C_i в пробе из чистого алюминия. Эта зависимость — прямая и характеризуется двумя параметрами: углом наклона α_i и ординатой I_i при $C_i = 0$. Для данных напряжения и тока рентгеновской трубки, материала ее анода и параметров спектрометра устанавливаются опытным путем зависимости $I_i = (f_1 \lambda_i)$ и $\alpha_i = f_2(Z)$ (где Z — атомный номер анализируемого элемента и λ_i — длина волны аналитической линии), причем первая зависимость определяется на чистом алюминии, вторая — на стандартных образцах.

При анализе i -го элемента вводится поправка на поглощение $\frac{\mu_i}{\mu_{Al}}$ (где μ_i — массовый коэффициент ослабления излучения I_i в анализируемой пробе, μ_{Al} — то же самое, но в чистом алюминии) по когерентно рассеянной на пробе линии анода рентгеновской трубки.

2) **Анализ руд.** Проводится также, но с введением, если требуется, дополнительно двух поправок: учитывающей поглощение линии I_i в рудном элементе (концентрация которого устанавливается) или учитывающей селективное возбуждение атомов анализируемого элемента флуоресцентным излучением атомов рудного элемента.

3) **Анализ минералов.** Аналогичен анализу руд за исключением того, что дополнительные поправки могут вноситься одновременно, в зависимости от состава минерала (который заранее известен).

Описанная методика разработана для проб с насыщенным слоем и применительно к спектрометру ФРС-2.

Приведены примеры массовых рентгеноспектральных анализов элементов-примесей от кобальта до урана. Проведение

по сравнению рентгеноспектрального анализа с арбитражным химическим анализом, выполненным химической лабораторией ВСЕГЕИ. Вычислена стоимость одного элементопределения при анализе примесей от кобальта до урана.

ВАКУУМНЫЙ ДВУКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР

М. А. Блохин, И. Я. Никифоров

Построен вакуумный рентгеновский двукристалльный спектрометр, позволяющий исследовать первичные и вторичные рентгеновские спектры испускания и спектры поглощения, а также дифракцию на кристаллах по Брэггу и по Лауэ. Спектрометр представляет собой барабан диаметром 500 мм, в центре которого находится первый кристалл. Вокруг оси второго кристалла поворачивается пропорциональный счетчик. Оси кристаллов и привод счетчика выведены наружу. Ось второго кристалла связана с осью гониометра ГС-5, что позволяет измерять абсолютные значения углов Вульфа-Брэгга с точностью до 1 сек. в диапазоне от 0 до 60°. Разборная рентгеновская трубка с высоким напряжением на катоде связана с подвижной частью барабана. Благодаря двойному дну спектрометра основная плита, несущая оси кристаллов, не прогибается при откачке, вследствие чего параллельность этих осей не нарушается. Спектры регистрируются с помощью пропорционального счетчика.

Первые исследованные с кристаллами кварца ($1\bar{1}20$) рентгеновские спектры $SbL\alpha_{1,2}$ указывают на высокую разрешающую силу — около 34.000 — и надежность прибора.

ВЫСОКОДИСПЕРСИОННАЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

К. И. Нарбутт

Разработана и построена рентгеноспектральная установка, выполняющая роль макета прецизионного рентгеновского спектрометра, предназначенного для исследования рентгеновских спектров поглощения и испускания в широком интервале длин волн — 0,7—24 Å, охватываемом кристаллическими анализаторами спектра.

Прибор представляет собой вакуумный рентгеновский спектрометр фокусирующего типа с высоким разрешением и

дисперсией и высокой точностью отсчета длин волн, обеспечивающий работу как по методу Иоганна, так и методом Кошуа. Радиус изгиба кристалла — до 2000 мм. Рабочий интервал углов Брэгга 20° — 75° . Конструкция прибора обеспечивает возможность его использования при весьма разнообразных рентгеноспектральных экспериментах, оставляя максимум свободы для экспериментатора в части выбора генераторов излучения, кристалл-анализаторов, детекторов излучения и вариации условий, в которых находится исследуемое вещество.

Прибор в целом представляет собой комплектную установку, включающую: собственно рентгеновский спектрометр, высоковольтное генераторное устройство и электронную аппаратуру для измерения интенсивности спектров. Конструкция установки обеспечивает как радиационную безопасность, так и электрическую безопасность обслуживающего персонала.

На нескольких примерах иллюстрируется высокое разрешение достигаемое с помощью описанной рентгеноспектральной установки.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОГРАФ

**В. И. Андрушин, Я. Е. Генкин,
Н. П. Мурахвер**

Описывается рентгеновский спектрограф, предназначенный для исследования эмиссионных L-спектров веществ, находящихся в сверхпроводящем состоянии.

Спектрограф имеет две отличительные особенности:

1) спектрограф выполнен в виде комбинации обычного рентгеновского спектрографа для исследования L-спектров и гелиевого криостата, на котором крепится исследуемый образец;

2) применяется своеобразный метод возбуждения рентгеновского L-спектра, заключающийся в том, что с целью надежной теплоизоляции образца, первичное жесткое излучение анода пропускается через бериллиевые теплоизолирующие окна. В исследуемом образце возбуждается K-серия рентгеновского излучения, испускание $K\alpha_1\alpha_2$ -линий приводит к освобождению L_{III}, II-уровней, заполнение последних приводит к образованию L-серии излучения, которое может быть исследовано.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР И ЕГО ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Ф. О. Эйрамджян, П. А. Безирганян

После открытия интерференции рентгеновских лучей в кристаллах, долгое время не были осуществлены рентгеновские интерферометры. Вероятно это объясняется тем, что из-за малой длины рентгеновской волны, к интерферометрам этих волн предъявлялись более жесткие условия, и первым делом предстояло преодолеть следующие трудности:

1) для получения четкой интерференционной картины необходимо, чтобы налагаемые волны были бы строго плоско-параллельными и монохроматическими, что достигается трудно реальными кристаллами;

2) так как зеркальное отражение рентгеновских лучей получается только в области очень малых углов скольжения, поэтому расщепление первичного пучка практически возможно только с помощью Вульф-Брэгговского отражения от атомных плоскостей, что требует достаточно точной ориентировки отдельных частей (блоков) интерферометра друг относительно друга;

3) практически интерференционная картина не наблюдается, когда амплитуды налагаемых волн намного отличаются друг от друга. С другой стороны, расщепление первичного пучка на волны с мало отличающимися амплитудами, также нелегкая задача.

С развитием техники выращивания почти бездислокационных (идеальных) кристаллов и с открытием явления аномального поглощения рентгеновских лучей стало возможным преодолеть перечисленные трудности и осуществить рентгеновские интерферометры.

Задачей излагаемой работы была разработка, изготовление и испытание рентгеновского интерферометра: получение интерференционной картины и определение чувствительности прибора.

Интерферометр был изготовлен из почти бездислокационного монокристалла кремния (плотность дислокаций $\rho = 10\text{--}20 \text{ см}^{-2}$). Была вырезана Ш-образная фигура: три блока с общим основанием, изготовленные из одного и того же куска монокристалла. Отражающие плоскости (220) были перпендикулярными к большим поверхностям кристаллов (блоков) к поверхности основания. Размеры блоков (без основания) были $14 \times 12 \times 0,7$ мм. Толщины кристаллов (блоков) контролировались с точностью до 3—4 микрона. После

тщательной полировки и отжига кристаллов интерферометра были получены интерференционные картины от этого интерферометра на камере КРС (Минускова—Ланге).

С помощью интерферометра получена интерференционная картина, в частности муаровые узоры.

Оценена величина разрешения интерферометра и показано, что с помощью интерферометра можно разрешить разориентировки порядка сотых долей угловых секунд.

С помощью интерферометра можно исследовать также тонкую структуру спектральных линий.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРИЗМЕННЫЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ СПЕКТРОМЕТР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ЭСХА-МЕТОДА

**Е. П. Денисов, М. А. Румш, И. А. Петров,
С. Я. Явор**

Дается описание конструкции и основные параметры прибора. Проводится экспериментальное сравнение работы одиночных линз и дублетов из квадрупольно-октупольных электростатических линз в системе призмленного спектрометра. Приводятся первые результаты по записи спектров.

ПОЛУЧЕНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ УЛЬТРАМЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОСЛОЕВ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЦЕЛЬЮ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛИЗАТОРОВ

**Ю. М. Чернобережский, А. И. Янклович,
Т. А. Кузьмина, Р. А. Суйканен, С. А. Топорков,
А. М. Соловьев**

1. Рентгеноспектральный микроанализ, распространившийся в последнее время на область легких элементов, нуждается в кристаллах-анализаторах с межплоскостным расстоянием $d \approx 40\text{--}70 \text{ \AA}$. В настоящее время наиболее перспективным является использование для этой цели пленочных органических полимолекулярных анализаторов, построенных путем последовательного перенесения мономолекулярных слоев (МС) различных жирных кислот на твердую основу.

2. Излагаются результаты опытов по получению анализаторов на основе регулярных полислоев стеаратов различных металлов.

3. Излагаются результаты исследований свойств МС стеариновой кислоты на растворах различного состава.

4. На основе вышесказанного обсуждается возможность выбора принципиально новых условий получения анализаторов, механизм их образования, а также перспективы улучшения параметров анализаторов.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

И. Я. Никифоров, А. И. Таранухина

На основе динамической теории дифракции рентгеновских лучей в идеальном поглощающем монокристалле рассчитана форма дифракционных максимумов кристаллов кварца, вырезанных параллельно плоскостям (0003), (0112) и некоторым другим. Получены основные характеристики кристаллов (процентное отражение, двукристалльный коэффициент отражения и др.), необходимые при использовании кристаллов кварца, вырезанных по указанным плоскостям, для рентгено-спектральных исследований.

Выяснено влияние асимметричной формы дифракционного максимума и вертикальной расходимости пучка на асимметрию рентгеноспектральных линий при исследовании спектров на однокристалльных и двукристалльных спектрометрах.

ОТРАЖАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ- АНАЛИЗАТОРОВ НА ИЗЛУЧЕНИИ $Cu\ K\alpha$

**З. Ф. Смирнова, Н. Б. Гусева, Л. В. Волкова,
А. И. Спичкин, Ю. Г. Мясников,
И. В. Кроль**

Отражающая способность кристаллов-анализаторов в плоском варианте на отражение измерялась на $Cu\ K\alpha$ -излучении методом двойного кристаллоспектрометра в антипараллельном положении.

Исследовался ряд новых монокристаллов с большими межплоскостными расстояниями ДКДР, LS, TGS, KLS, аспарагин, RDP, GAS, а также АДР, КДР. Определены наиболее сильно отражающие плоскости этих кристаллов и изучены технологические особенности приготовления этих кристаллов-анализаторов. Получены численные значения коэффициентов отражения и полуширина линий в нескольких порядках.

Для сравнения свойств новых кристаллов были измерены коэффициенты отражения и полуширины линий в нескольких порядках для известных кристаллов Ge, Si, LiF, NaCl, кварца, слюды, топаза, на которых исследовалось влияние технологии обработки поверхности образцов.

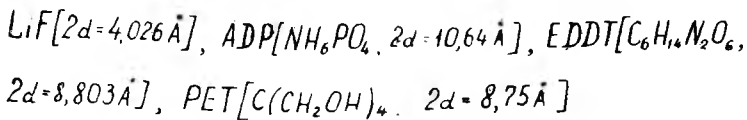
Изученные характеристики кристаллов-анализаторов позволяют выбрать тип кристалла-анализатора в соответствии с конкретными требованиями рентгеноспектральной и рентгеноструктурной аппаратуры.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАЖАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КРИСТАЛЛОВ-АНАЛИЗАТОРОВ В СПЕКТРОМЕТРАХ С ФОКУСИРОВКОЙ ПО СОЛЛЕРУ

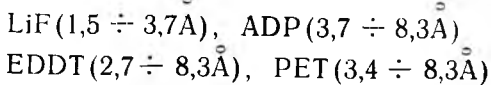
А. И. Егоров, В. П. Афонин, Н. Ф. Лосев,
В. Н. Королюк, А. М. Харченко

Опубликованные в литературе сведения по зависимости отражающей способности кристаллов-анализаторов различного состава от длины волны часто противоречивы. Поэтому было проведено экспериментальное определение вышеуказанной зависимости в конкретных условиях спектрометра с фокусировкой по Соллеру и произведен расчет этой зависимости на основе соотношений кинематической теории отражения рентгеновских лучей.

Исследовались кристаллы:



Выбраны следующие диапазоны длин волн падающего на кристалл излучения:



Использовались кристаллы LiF, EDDT, ADP со шлифованной поверхностью и PET, ADP — с полированной.

Измерения производились на 2-х канальном спектрометре с фокусировкой по Соллеру с применением многоканального амплитудного анализатора типа АИ-100. В качестве монохроматического излучения использовалось флюоресцентное

K-излучение от чистых элементов (в ряде случаев — окислов).

В работе приводятся и анализируются кривые, выражающие зависимость отражающей способности исследуемых кристаллов от длины волны. Зависимость отражающей способности от длины волны для кристаллов LiF, PET, EDDT оказалась гладкой, что может быть объяснено отсутствием в диапазоне используемых длин волн краев поглощения элементов, входящих в кристаллы. На кристаллах АДР выявлено влияние K-края скачка поглощения фосфора, входящего в состав кристалла, на исследуемую зависимость. Сравнение соответствующих кривых для кристаллов АДР со шлифованной и полированной поверхностью позволило сделать вывод, что полировка поверхности этих кристаллов, приводит к увеличению отражающей способности во всем исследуемом диапазоне длин волн в среднем в 2 раза.

Расчет отражающей способности кристаллов выполнен по формуле кинематической теории с учетом поглощения. Получено качественное согласие хода экспериментальных кривых и кривых, рассчитанных по формуле. Введение поправки на геометрические условия эксперимента приводит к лучшему количественному совпадению результатов теории и эксперимента.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ-АНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОРОТКОВОЛНОВЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ С ФОКУСИРОВКОЙ ПО КОШУА

**С. С. Ленин, И. В. Сериков, А. Н. Межевич,
А. И. Спичкин**

Проведено сравнение кристаллов кварца ($10\bar{1}0$) ($10\bar{1}1$), (1340), топаза (303), кремния (111) и фтористого лития (200) по их отражательной способности и разрешению. Проверялся эффект искривления межатомных плоскостей при упругом изгибе пластинок, вырезанных под различными углами относительно осей кристалла. Установлено, что интенсивности отражения изогнутых кристаллов топаза, кварца ($10\bar{1}0$) и ($10\bar{1}1$), вырезанных в различных направлениях, отличаются в 5—10 раз.

Проведена работа по упругому и неупругому изгибу кристаллов фтористого лития. Проверена зависимость интенсивности аналитической линии от толщины кристалла для различных длин волн.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Ю. К. Иоффе, Г. М. Николаенко,
Г. Д. Соболевская**

Основные особенности конструкции трубки БХВ-9: взаимозаменяемость с промышленными образцами типов БХВ-7, тонкое бериллиевое окно, конический анод с высокой чистотой обработки зеркала анода.

Приводятся основные параметры трубки.

Использование трубки БХВ-9 позволило повысить эффективность возбуждения группы легких элементов (Na, Mg, Al) в зависимости от условий возбуждения от $3 \div 5$ до $30 \div 50$ раз.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ДОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ОБСЛЕДОВАНИЕ ТРУБОК ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

**Ю. К. Иоффе, Г. М. Николаенко,
Г. Д. Соболевская, Ю. П. Храбров**

Проведено сравнение интенсивности излучения некоторых промышленных отечественных и зарубежных рентгеновских трубок для спектрального анализа.

Сравнение производилось путем измерений мощности дозы ионизационным и термомюлюминесцентным методами. Доза излучения определялась как функция расстояния от окна и напряжения на трубке.

Полученные результаты свидетельствуют о более высокой интенсивности излучения, генерируемого трубками БХВ-7 и БХВ-9 по сравнению с ранее разработанной трубкой БХВ-6 и зарубежными трубками типов: AG-61 («Симекс», ФРГ), OEG-60 («Мачлетт», США), № 607936 — («Филлипс», Голландия).

О ВЫБОРЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК ДЛЯ КОРОТКОВОЛНОВЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

**С. С. Ленин, Г. М. Николаенко, И. В. Сериков,
Г. Д. Соболевская, Н. Ф. Шмидова**

Проведено сравнение эффективности возбуждения и контрастности аналитической линии при использовании трубок типа БХВ-6 и БХВ-8 в одинаковых геометрических условиях.

Эффективности возбуждения тормозным рентгеновским излучением этих трубок примерно равны, а контрастности отличаются в 1,5 ÷ 2 раза в пользу трубки БХВ-6 при одних и тех же электрических режимах их работы.

Получены экспериментальные данные по эффективности возбуждения и контрастности в зависимости от напряжения и номинальной мощности трубок с различными анодами. Оценено влияние изменения расстояния между окном трубки и пробой.

При использовании трубок с анодами из молибдена, палладия и серебра на пробах происходит интенсивное некогерентное рассеяние характеристических линий, соответствующих этим анодам. Величина некогерентного рассеяния в ряде случаев может служить «внутренним» стандартом при анализе проб разнообразного вещественного состава.

Электролитическое покрытие части внутренней поверхности медного корпуса серебром при изготовлении трубки БХВ-6 с серебряным анодом заметно снизило загрязненность спектра характеристическими линиями меди.

ВЫБОР ПЕРВИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ПО L-СПЕКТРАМ

А. М. Харченко, В. П. Афонин, Н. Ф. Лосев

Изучена зависимость интенсивности L-спектров рентгеновской флуоресценции от материала анода рентгеновской трубки. Рассчитана интенсивность L α -линий элементов с атомными номерами от 47 (Ag) до 92 (U) при возбуждении их смешанным излучением Ti-, Cr-, Fe-, Cu-, Mo-, Ag-, Pd-, W-, Re и Au-анодов при различных ускоряющих потенциалах на трубке. Расчет выполнен на ЭВМ по формуле:

$$Y_L = K C_A \left[F \sum_{\lambda, \kappa} \int_0^{\lambda_0} \frac{\exp(-M_{\lambda}^{\circ} d_0)}{(1 + \gamma \frac{M_{\lambda}}{M_{\lambda}^{\circ}})} \int_0^{\lambda_0} \bar{T}_{\kappa}(x, \lambda) dx d\lambda + \right. \\ \left. + C \sum_{\gamma, i} C_j \lambda_j \frac{\exp(-M_j^{\circ} d_0)}{1 + j \frac{M_i}{M_j}} \sum_{\kappa} \int_0^{\lambda_0} x_{\kappa}(x, \lambda_j) dx \right]$$

Результаты расчета проверены экспериментально на спектрометре ДРУС-3 с разборной рентгеновской трубкой. Вторич-

ные спектры элементов Ag, Sn, Ba, Nd, Dy и W возбуждались излучением Ti-, Cr-, Cu-, W- и Au-анодов.

Полученные расчетные и экспериментальные данные позволяют выбрать оптимальный состав первичного излучения для возбуждения заданной группы элементов при рентгено-спектральном анализе. Показано, что для возбуждения рентгеновской флуоресценции групп элементов от 47 (Ag) до 52 (Te) наиболее подходящим является титановый анод, от 52 (Te) до 62 (Sm) — хромовый, а при возбуждении элементов с $Z > 62$ — золотой анод.

Опыт показал, что использование Ti-, Cr-, Au-анодов при возбуждении названных групп элементов позволяет получить максимальный контраст линий L-серии.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ПОЛНОГО АНАЛИЗА ШЛАКОВ НИКЕЛЕВО-КОБАЛЬТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

**Т. Д. Александрук, Т. Н. Хлопина,
Д. М. Шварц**

Проблема анализа химического состава шлаков — сложная и важная задача, решение которой необходимо для контроля и управления технологическими процессами в цветной металлургии. Шлаки никелево-кобальтового производства — многокомпонентные системы следующего состава:

Компонент	Интервал концентраций в вес. %/‰
Ni	0,01— 1,0
Co	0,01— 0,5
Cu	0,01— 1,0
Fe общ.	5,0 —55,0
SiO ₂	5,0 —60,0
CaO	0,5 —20,0
MgO	1,0 —20,0
Al ₂ O ₃	1,0 —15,0
Cr ₂ O ₃	0,2 —10,0
MnO ₂	0,2 — 2,0

1. Многочисленные частные решения задачи анализа шлаков пригодны для какого-либо одного типа проб при незна-

чительных вариациях основного минералогического и гранулометрического составов, что делает процесс анализа длительным и громоздким.

Применение общих методов оптического спектрального анализа не обеспечивает необходимую точность анализа, в особенности при определении высоких концентраций.

2. С помощью автоматического спектрометра «Флуоропринт» III Е. В. фирмы Хильгер и Уоттс, обладающего двумя видами возбуждения рентгеновских спектров элементов-рентгеновской трубкой и электронной пушкой, разработана методика полного анализа шлаков.

Наличие в спектрометре программного устройства позволяет осуществить последовательную автоматическую регистрацию аналитических линий в соответствии с выбранными для каждого элемента условиями анализа.

3. Для устранения влияний природы шлака, минералогического, химического и гранулометрического составов на результаты анализа применена химико-термическая подготовка, обеспечивающая переводение компонентов пробы в твердый раствор. Смесь пробы шлака с тетраборатом лития в весовом соотношении 1 : 2 плавят при температуре 1200°, в течение 10 минут, используя тигли из графита ВТМ-5, характеризующегося высокой чистотой и малой зольностью. Холодный расплав измельчают, смешивают с графитом в соотношении 2 : 1 и прессуют в таблетку при давлении 1250 кг/см².

3. Для учета влияний поглощения рентгеновского излучения применен эмпирический метод. Определялась зависимость интенсивности аналитической линии от концентрации мешающих элементов и измеренная в пробе интенсивность приводилась к интенсивности в отсутствии мешающих элементов. Зависимость интенсивности аналитических линий от концентраций мешающих элементов находилась по синтетическим стандартам, в которых при фиксированной концентрации исследуемого элемента, варьировалась концентрация мешающего элемента. Градуировочные графики строились по синтетическим стандартам составленным из смесей окислов элементов (CaO, MgO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, Al₂O₃ и SiO₂). Стандарты для кобальта, никеля и меди готовились на основе шлака с известным химическим составом.

4. Разработанный метод проверен на 50 образцах шлаков, проанализированных химическим методом. Учет возможных систематических ошибок отдельных результатов хими-

ческого анализа осуществлялся по двум образцам шлака, многократно проанализированным во многих лабораториях.

5. Коэффициент вариации для элементов, анализируемых с рентгеновской трубкой при концентрации выше 10% составляет 0,4—0,8% и при концентрациях порядка 0,1% может достигать 7%. Для элементов, анализируемых с электронной пушкой (Si, Mg, Al) коэффициент вариации 1—2% (для содержания 20—55%) и достигает 3—4% для концентрации 1—7%.

СИСТЕМА АВТОМАТИЧЕСКОГО ЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО КОНТРОЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НЕПОСРЕДСТВЕННО В ПОТОКЕ ПУЛЬПЫ

**Б. И. Верховский, Е. П. Грязнов, Л. П. Дасаев,
И. А. М. Лихтеров, Ю. Н. Москвин,
Е. Я. Овчаренко, Н. М. Пронин, А. А. Седов,
В. А. Сотников, Л. Г. Филоенко,
В. Н. Хапилин**

Для контроля и автоматизации процессов обогащения необходимы автоматические датчики элементного состава пульпы.

В СКБ ЦМА разработан комплекс систем автоматического контроля элементного состава пульпообразных продуктов в процессе обогащения, в который входят следующие узлы:

- 1) рентгеноспектральные анализаторы «Поток»;
- 2) пробоотборные устройства;
- 3) коммутирующие устройства;
- 4) система подачи проб пульпы к анализатору, состоящая из насосов и пульпопроводов;
- 5) вторичные приборы для передачи результатов измерений флотатору и выдачи сигнала для систем автоматического регулирования.

В точках контроля пробоотборные устройства отбирают представительные потоки пульпы, которые по пульпопроводам насосами (или самотеком) направляются во входные части коммутирующих устройств и с помощью отбирающей воронки поочередно попадают в измерительные камеры рентгеноспектральных анализаторов.

В анализаторах реализован метод парного канала. Кристалл-анализатор-пластина кварца ($10\bar{1}0$), размеры $60 \times 15 \times 0,12$ мм, фокусировка по методу Кошуа.

Во время протекания пульпы через камеру рентгеноспектрального анализатора возбуждается характеристический

спектр. Вторичное характеристическое излучение (линия определяемого элемента и элемента сравнения) пройдя коллиматор и кристалл-анализатор, попадает на детектор излучения. С выхода детектора, общего для обоих потоков излучения, импульсы поступают на усилитель и затем отдельно регистрируются в двух пересчетных схемах. Результат анализа записывается в виде содержаний определяемых элементов на диаграммной ленте самописца и на диаграммах вторичных приборов. По окончании измерения в каком-либо продукте измерительная камера и подводящие пульпопроводы автоматически промываются водой.

После прохождения камеры пульпа насосом подается в выходную часть коммутирующего устройства, из которого насосами (или самотеком) возвращается в соответствующие технологические точки.

Один анализатор может обеспечить контроль содержания в пяти выбранных продуктах технологического процесса. Время одного цикла измерения при контроле пяти продуктов и промывке системы водой в течение одной минуты составляет $15 \div 20$ мин.

На комбинате «Североникель» и Норильском комбинате внедрен комплекс систем автоматического централизованного контроля содержания меди и никеля в продуктах флотационного разделения медно-никелевого файнштейна.

Контролируется содержание меди и никеля в следующих точках технологического процесса: питания основной флотации, хвостах основной флотации, хвостах первой перечистки, медном и никелевом концентратах.

Диапазон определяемых содержаний меди и никеля в пульпе медноникелевого файнштейна от 2 до 70%, среднеквадратичная ошибка измерения — $3 \div 10\%$ относительных, время одного анализа $1 \div 2$ минуты.

На комбинате «Североникель» анализаторы использованы в качестве датчиков системы автоматизированного управления процессом разделения файнштейна. Система охватывает 10 точек контроля. На Норильском комбинате автоматически определяется содержание меди и никеля в 5 пульпообразных продуктах процесса разделения файнштейна.

Для контроля содержания меди в пульпах обогатительной фабрики СКБ ЦМА создало рентгеноспектральный анализатор, автоматически определяющий содержание меди в пульпе.

Обработана методика измерения и выявлено влияние плотности пульпы на точность измерения. Среднеквадратич-

ная ошибка измерения содержания меди в пульпе 6—8^{0/0}, по отношению к содержанию меди в твердом.

Время одного анализа 1—2 минуты.

Прибор предназначен для работы в системе с пробоотборными, пробоподающими, коммутирующими устройствами. Для измерения плотности используется радиоизотопный плотномер ПР-1024, разработанный СКБ ЦМА.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА В ЖЕЛЕЗОРУДНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Л. П. Архипова, Н. С. Горбулева, Л. К. Юкса

В работе приводится краткая характеристика рентгеновских спектрометров ФРА-3, разработка СКБ РА, и РБС-2, разработки Коммунарского горнометаллургического института, выполненных для целей железорудного производства.

Проведен тщательный анализ существующей системы аналитического контроля на горнообогатительных комбинатах.

На примере комбината КМА-руда и СевГОК показано, что среднеквадратичная ошибка технологического контроля при определении содержания железа колеблется в диапазоне 0,9%—12% абс при анализе товарной продукции и достигает величины 1,7% абс при анализе технологических проб.

Показано, что в общем объеме ошибок наибольшее значение имеет ошибка, связанная с отбором и разделкой пробы.

Исследование ошибки химического метода анализа показало, что внутрिलाбораторная ошибка химанализа при анализе продуктов с содержанием железа более 50% колеблется от 0,22% абс до 0,34% абс. Изучение характера распределения ошибки химанализа показывает, что это распределение весьма близко к равномерному распределению, что указывает на перспективное уменьшение ошибки воспроизводимости химанализа с целью приближения ее к требованиям ГОСТа.

Изучение межлабораторной ошибки химанализа показывает, что ее величина оказалась равной 0,7% абс.

Специфические условия железорудного производства делают реальным замену существующего метода технологического контроля на физические методы при условии исключения из операций технологического контроля таких трудоемких элементов, как разделка пробы.

Аппарат РБС-2 с системой механического пробоотбора и автоматического управления анализом позволяет перейти на полностью автоматический контроль технологического процесса в железорудном производстве.

Испытания аппарата показали, что ошибка разового анализа пробы ($m=10$ кг) товарной аглоруды комбината КМА-руда порядка 1,1% абс. Изучение характера распределения этой ошибки указывает на подчинение ее нормальному распределению. Анализ четырех проб массой 10 кг каждый уменьшает ошибку в два раза и дает возможность получить результат намного более правильный, чем при существующей системе аналитического контроля.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НАПОЛНИТЕЛЯ ПРИ РЕНТГЕНО-ФЛЮОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ РУД НА ЖЕЛЕЗО

К. И. Горохов, Л. К. Юкса

При анализе руд Лебединского рудника Курской Магнитной аномалии на содержание железа для некоторых образцов руд наблюдается систематическое значительное отклонение данных рентгено-флюоресцентного анализа от химического. Представляло интерес выяснить, в какой мере полученные отклонения могут быть объяснены особенностями состава наполнителя этих образцов руд. Предполагалось, что учет поглощающих факторов этих образцов позволит объяснить наблюдающиеся отклонения.

Для теоретического расчета величины интенсивности флюоресцентного излучения были взяты 12 проб руд Лебединского рудника, для которых был проведен развернутый химический анализ.

Для проведения рентгеноспектрального анализа все образцы измельчались в порошок с размерами зерен 100. Полученные порошки затем спрессовывались в кювете. Все двенадцать исследованных образцов приготавливались одинаковым способом.

Вычисление величины интенсивности флюоресценции производилось по известной формуле:

$$J = \frac{K}{a_n + a_{C_A}} C_A = \frac{K C_A}{\frac{\left(\frac{M}{F}\right)_{Cu}}{\sin \psi} + \frac{\left(\frac{M}{F}\right)_{Fe}}{\sin \psi}}$$

В этой формуле K — постоянная величина, C_A — концентрация определяемого элемента $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{обр}^{Cu}$ и $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{обр}^{Fe}$ массовые коэффициенты поглощения образца на медном и железном излучениях, а φ и ψ — углы между поверхностью образца и направлениями на излучающую трубку и детектор излучений соответственно.

Массовые коэффициенты поглощения образцов вычислялись по формулам:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{обр}^{Cu} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^{Cu} C_i$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{обр}^{Fe} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^{Fe} C_i$$

Здесь C_i — концентрация i -го элемента, входящего в состав образца, K — число элементов, найденных в образце.

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ — массовые коэффициенты поглощения данного элемента на медном и железном излучениях. Эти величины приводятся в справочной литературе.

Результаты вычислений величин интенсивностей для 12-ти образцов с учетом их поглощающих свойств иллюстрируются следующей таблицей. На этой же таблице приводятся и экспериментальные данные (для согласования теоретические данные умножались на соответствующий коэффициент).

Т а б л и ц а

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1085	1185	1236	940	1127	1031	1097	1095	1115	931	1057	1082
1151	1135	1189	1074	1208	1058	1074	1010	1125	994	1058	1083

Анализ данной таблицы показывает, что у некоторых образцов имеется отклонение между теоретическими и экспериментальными величинами интенсивности. Это отклонение значительно превышает ошибку определения элемента в данном образце.

Поскольку проведенный химический и спектральный анализ показал, что в образцах отсутствовали элементы, которые могли бы существенно повлиять на данные рентгеноспектрального анализа, то приходится предполагать наличие других факторов, обусловивших наблюдаемые отклонения у некоторых образцов. Мы считаем, что таким фактором является неравномерность распределения частиц, содержащих

железо, по поверхности образца. Такая неравномерность в конечном итоге связана с размерами частиц, содержащихся в образце, а также тщательностью перемешивания.

Таким образом из работы делается вывод о том, что при анализе железных руд с концентрацией железа в интервале 50%—60%, не содержащих мешающих элементов, влияние химического состава наполнителя на результаты анализа незначительно.

ВЛИЯНИЕ НЕРОВНОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ РУД В ПОТОКЕ

К. И. Горохов, Л. К. Юкса

Проведение анализа руд, концентратов и отвальных хвостов на содержание железа рентгенофлуоресцентным методом без предварительной подготовки пробы требует учета ряда дополнительных факторов, влияющих на точность анализа.

Известно, что при движении анализируемого материала по конвейерной ленте рельеф участка излучающей поверхности непрерывно изменяется.

Изменение рельефа поверхности в какой-то мере изменяет величину интенсивности вторичного рентгеновского излучения.

Рассчитаем возможное изменение интенсивности флуоресценции, связанное с изменением взаимного расположения поверхности, счетчика и излучающей трубки. Полученные при этом соотношения позволяют оценить возможные величины ошибок, связанные с изменением взаимного расположения анализируемого устройства. При выводе соотношений будем считать, что излучающая трубка и счетчик неподвижны, а меняются только высота и ориентация излучающего участка поверхности в пространстве.

Рассмотрим первоначально изменение интенсивности, связанное с изменением высоты излучающей поверхности.

Если происходит изменение только высоты облучаемой поверхности, то изменение интенсивности происходит по двум причинам.

Изменяется расстояние от уровня поверхности до входного отверстия счетчика, и направление вторичного излучения от элемента излучающей поверхности ds не совпадает с нормалью к плоскости входного отверстия счетчика (с осью счетчика).

В работе показано, что новое расстояние до счетчика выражается следующим соотношением:

$$S_1 = \frac{R_0}{\sin(\psi_0 + \alpha)} \left[\sin \psi_0 + \frac{\sin \alpha \sin \psi}{\sin(\psi + \psi_0 + \alpha)} \right] \quad (1)$$

В этой формуле ψ — угол между осью излучающей трубки и поверхностью образца, ψ_0 — угол, составленный направлением оси счетчика и плоскостью поверхности образца при нулевом положении плоскости, R_0 — расстояние от поверхности до счетчика по его оси, α — угол между осью счетчика и направлением на излучающий участок поверхности образца.

Угол α связан с колебаниями высоты h соотношением:

$$h = R_0 \frac{\sin \psi \sin \alpha}{\sin(\psi + \psi_0 + \alpha)} \quad (2)$$

Поэтому величина интенсивности от такого смещенного участка будет иметь вид:

$$\gamma = \frac{K S_1 \cos \alpha \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{M_1 d}{\sin \psi} - \frac{M_2 d}{\sin(\psi_0 + \alpha)} \right] \right\}}{4\pi R_0^2 \left[\frac{\sin \psi_0}{\sin(\psi_0 + \alpha)} + \frac{\sin \alpha \sin \psi}{\sin(\psi + \psi_0 + \alpha) \sin(\psi_0 + \alpha)} \right] \left[\frac{M_1}{\sin \psi} + \frac{M_2}{\sin(\psi_0 + \alpha)} \right]} \quad (3)$$

В этой формуле буквой K обозначены все постоянные множители, входящие в формулу (6—29) работы (1), а S_1 — величина поверхности входного отверстия счетчика.

Формула (3) дает величину интенсивности флюоресцентного излучения от элемента ds в случае, когда высота поверхности не совпадает с первоначальной, относительно которой были ориентированы оси рентгеновской трубки и детектора излучений.

При движении анализируемого материала все новые участки пробы будут попадать под облучение, при этом углы ψ , ψ_0 и α будут изменяться, что приведет к изменению интенсивности. Средняя величина интенсивности зависит от того, сколь часто появляются элементы поверхности с ориентацией характеризуемой углами ψ , ψ_0 и α .

В работе предполагается, что вероятность появления элемента поверхности под заданными углами подчиняется нормальному закону распределения с параметрами σ_ψ , σ_{ψ_0} и σ_α .

Вычисление интеграла для среднего значения интенсивности привело к аналитическому выражению, которое допускает проведение численных оценок.

В частном случае при $\varphi_0 = 90^\circ$, $\psi_0 = 45^\circ$ и $\frac{\mu_1}{\mu_2} = 4$ получаем:

$$\frac{\Delta I}{I} = 0,5 \sigma_x^2 + 0,324 \sigma_\psi^2 + 0,369 \sigma_\varphi^2 \quad (4)$$

Задавая численные значения величинам σ_φ , σ_ψ и σ_x — характеризующим неровность поверхности, можно проследить за тем, как изменяется значение средней интенсивности флюоресцентного излучения от поверхности с различным рельефом.

Л и т е р а т у р а

1. М. А. Блохин. Физика рентгеновских лучей, ГИТТЛ, Москва, 1957 г.

ОБ ОПЫТЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 10-КАНАЛЬНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО КВАНТОМЕТРА МОДЕЛИ РК-5975 НА ЗАВОДЕ «ЭЛЕКТРОСТАЛЬ»

В. А. Забавников, П. А. Сахарников,
Е. Ф. Королев, Л. Р. Окунев, М. А. Блохин,
Ш. И. Дуймакаев, А. П. Никольский,
И. З. Белицкий, И. Я. Евланов, Л. В. Завельев,
Е. П. Лунькова, А. Н. Межевич, Н. В. Буянов,
Н. П. Сухова

1. На квантометре, установленном в марте 1970 г. в экспресс-лаборатории 4-го сталеплавильного цеха, проведены его промышленные испытания по оценке аппаратурных ошибок, помехоустойчивости; выполнены экспериментальные исследования влияния обработки поверхности литых образцов, построены градуировочные графики для анализа ряда марок сталей и сплавов на составляющие их элементы, в том числе, хром (в хромистых сталях IX13, 2X13, 3X13 и т. д.), кобальт и никель (в коваре).

2. Квантометр обладает относительно высокой помехоустойчивостью и малой аппаратурной ошибкой при работе в условиях металлургического завода. На показания прибора для длин волн $< 3\text{Å}$ практически не сказывается работа искровых генераторов оптических спектрометров, расположенных поблизости. Исследования воспроизводимости квантометра дали следующие результаты: 8-ми дневный дрейф абсолютной интенсивности линии $\text{CrK}\alpha$ при работе прибора в мониторингном режиме (элемент мониторингного канала — желе-

зо) характеризуется величиной $\sigma \approx \pm 1\%$; 8-ми дневный дрейф относительной интенсивности той же линии (по отношению к эталону, установленному дважды в час) характеризуется величиной $\sigma \approx 0,2\%$.

3. Влияние обработки поверхности исследовалось на хромистых сталях. При анализе образцов, взятых сразу после отрезного станка с отчетливо выступающими рисками и с заметными цветами побежалости (окисная пленка), интенсивность линии $\text{CrK}\alpha$ может отличаться на 1—1,5% от аналогичной величины, измеренной на том же образце, прошедшем обдирку (до устранения цветов побежалости) на наждачном станке.

4. Градуировочные графики строились по первичным и вторичным эталонам. По экспериментальным результатам вычислялись коэффициенты регрессии в предположении как линейной, так и нелинейной зависимости интенсивности аналитической линии от концентрации. Результаты, полученные на вторичных эталонах, отличаются от аналогичных результатов, полученных на первичных эталонах, систематической ошибкой и большим рассеянием, что, по-видимому, является следствием неточности химического анализа.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОМ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

**А. Н. Смагунова, В. Г. Обольянинова,
Г. В. Павлинский, Н. Ф. Лосев**

Проведено исследование способа внутреннего стандарта на примере определения ниобия и тантала. Получено аналитическое выражение для коэффициента интенсивности Φ , определяющего тангенса угла наклона аналитического графика в способе внутреннего стандарта. Оно учитывает неоднородность первичного излучения по спектральному составу и эффект взаимного влияния сравниваемых элементов. С помощью этого выражения изучена зависимость коэффициента Φ от химического состава анализируемого материала при использовании различных элементов в качестве внутреннего стандарта. Исследовано влияние веса осадка, полученного из раствора после введения в него элемента сравнения, и эффекта ненасыщенности излучающего слоя на точность результатов анализа способом внутреннего стандарта.

Полученные выводы были проверены экспериментом. Кроме непосредственного сопоставления теоретических и

опытных результатов, последние были обработаны дисперсионным анализом, позволившим оценить величину ошибки $V_{\text{хим}}$, характеризующей влияние химического состава анализируемого материала на результаты измерений изучаемым способом.

Проведенные исследования дали возможность сформировать оптимальные условия рентгеноспектрального анализа способом внутреннего стандарта. При соблюдении их величина ошибки $V_{\text{хим}}$ значительно не разрешается от ошибки воспроизводимости определений.

ЭМИССИОННЫЕ M-СПЕКТРЫ РУТЕНИЯ И РОДИЯ

**В. В. Немошкаленко, В. П. Кривицкий,
Л. И. Николаев**

На рентгеновском спектрометре РСМ-500 с дифракционной решеткой с золотым покрытием (радиус изгиба 2 м, 600 штрихов/мм) получены M-спектры эмиссии рутения и родия. Аппаратурное разрешение спектрометра, определенное по M-линии молибдена, составляло $0,18 \text{ \AA}$ для рутения и $0,35 \text{ \AA}$ для родия.

Спектры исправлены на немонотонность хода тормозного спектра в исследуемой области длин волн. Измерены все рентгеноспектральные параметры зарегистрированных линий M-спектров. Все линии спектров, за исключением $M_{IV, V}$ -полос симметричны. На полученных при указанном разрешении M_V -полосах не обнаружены длинноволновые максимумы, аналогичные зарегистрированным на M_V -полосах циркония, ниобия и молибдена.

Длины волн линий хорошо совпадают с табличными данными Бирдена.

Относительная интенсивность $M_{IV, V}$ -полосы рутения приблизительно в два раза больше относительной интенсивности $M_{IV, V}$ -полосы родия, но значительно меньше интенсивности $M_{IV, V}$ -полосы молибдена.

Из сопоставления относительных интенсивностей эмиссионных M_V -, $L\beta_2$ - и $L\gamma_1$ -полос рутения и родия оценены статистические веса заполненных состояний S-, p- и d-симметрий в наружных энергетических полосах этих элементов.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ АЛЮМИНИЯ В ЕГО СПЛАВАХ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Л. М. Ватсон*), В. В. Немошкаленко,
К. С. Капур*), В. В. Горский, В. П. Кривицкий

1. Исследованы L-спектры алюминия в сплавах AlV_3 , Al_3V , $AlCo$, Al_3CO_2 , Al_3Nb , $AlNb_2$, $AlNb_3$, Al_3Pd_2 , $AlPd$, Al_3Pd . Обнаружены изменения тонкой структуры L-полосы алюминия, указывающие на существенное перераспределение внешних S-электронов в окрестности атомов алюминия.

2. С увеличением содержания в сплаве переходного элемента наблюдается «оттягивание» S-электронов алюминия к ядру для экранирования электронов полосы проводимости от избыточного заряда ядра алюминия, образовавшегося в результате перехода части внешних электронов алюминия к атомам переходного металла.

3. Сопоставлением K- и L-спектров алюминия найдено энергетическое распределение внешних электронов в окрестности атомов алюминия.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОНОВ ХРОМА В ЦЕОЛИТАХ ТИПА А И Х

А. С. Сулейманов, С. М. Гусейнзаде

1. Проведено рентгеноспектральное исследование цеолитов типа А и Х. Установлено, что цеолиты являются очень подходящими объектами для рентгеноспектрального исследования и с применением последнего получены данные о химическом состоянии катионов хрома, которые очень важны для установления элементарного механизма гетерогеннокаталитических реакций.

2. По спектрам K-края поглощения установлено, что катионы хрома в цеолитах типа А и Х трехвалентны.

Исследуя кратнo-замещенные цеолиты типа А, определили, что кратность замещения катионов не влияет на валентное состояние хрома.

3. Сопоставление спектров K-края хрома в обычном и обезвоженном цеолитах показало, что они заметно различаются. На основании последнего установлено, что абсорбированная вода находится в химическом взаимодействии с катионами хрома. В обезвоженных цеолитах типа Х сильно используются р-уровни хрома.

*) Университет г. Страйтклайд, Шотландия, Великобритания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ХРОМА В КАТАЛИЗАТОРАХ ПО СПЕКТРАМ К-КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

А. С. Сулейманов, С. М. Гусейнзаде

1. Проведено рентгеноспектральное исследование ряда окисных катализаторов, применяемых в процессе полимеризации этилена. Найдено, что изменения в характеристике катализатора, вызванное окислением при термической обработке, при активации согласуются с изменениями К-края поглощения в его рентгеновском спектре. Благодаря чрезвычайной чувствительности рентгеновских спектров К-края поглощения к химическому состоянию изучаемого элемента и их специфичности, к каждому элементу в отдельности, получены сведения об электронном состоянии активирующей добавки в очень сложной каталитической системе.

2. Рентгеноспектрально установлено, что неактивный катализатор (2Б) содержит хром главным образом в виде трехоксида и имеет примесь шестивалентного хрома. Активный катализатор (4Б) содержит хром смешанной валентности с преобладанием шестивалентного. С помощью синтетических кривых поглощения К-края определили, что в наиболее активном катализаторе отношение трехвалентного хрома к шестивалентному равняется 0,38.

3. При анализе спектров К-края хрома в известных соединениях обнаружено, что присутствие в координационной сфере легких элементов: углерода, азота, кислорода и фтора дает отчетливую тонкую структуру с высокой амплитудой в интервале до 0—100 эв. Присутствие в первой или второй координационной сфере элемента типа серы или элемента с большим атомным весом, приводит к уменьшению амплитуды тонкой структуры.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ Pd—Cu

В. В. Немощкаленко, М. А. Миндлина,
А. П. Несенюк

На рентгеновском спектрографе ДРС-2М со срезанным по Протопову кристаллом (1120) сняты рентгеновские спектры от обоих компонентов сплавов системы Pd—Cu со следующим содержанием Pd: 60, 40 и 20 ат%.

В работе приведены $K\beta_{2,5}$ -полосы меди и $L\beta_2$ -, $L\gamma_1$ -полосы палладия. Обнаружена тонкая структура $K\beta_{2,5}$ -по-

лос меди. Измерены индексы асимметрии, ширины, относительные интегральные интенсивности полученных полос. Относительная интегральная интенсивность $K\beta_{2,5}$ -полосы меди в сплавах резко уменьшается по сравнению с чистым металлом.

Полученные параметры дают возможность сделать выводы об изменении электронной структуры компонентов при сплавлении.

СПЕКТРЫ ЛЕГКИХ АТОМОВ В КАРБИДАХ, НИТРИДАХ И БОРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

**И. Н. Францевич, Е. А. Жураковский,
Н. Н. Василенко**

Впервые получены в единообразных экспериментальных условиях (прибор РСМ-500) с достаточно высоким разрешением К эмиссионные полосы углерода, азота и бора в основных тугоплавких карбидах, нитридах и диборидах переходных металлов IV, V, VI групп. Показано, что форма, интенсивность, ширина и положение мягких рентгеновских полос закономерно изменяются внутри каждой из групп и зависят, прежде всего, от концентрации валентных электронов на квазимолекулу $Me-X$ ($X=C, N$ и B). В определенных концентрационных пределах эти полосы имеют простую структуру, которая далее усложняется с ростом номера группы за счет появления разрыхляющей металлической компоненты, оставаясь неизменной в пределах каждой из групп карбидов, нитридов, либо боридов.

На основе анализа других спектров и свойств предложена двухзонная модель химического взаимодействия, учитывающая расщепление d-состояния под действием внутреннего кристаллического поля на две компоненты, роль которых в организации ковалентных $Me-X$ ($X=C, N, B$) и металлических $Me-Me$ связей, различна. Построенная на феноменологической основе, эта модель находится в удовлетворительном соответствии с данными имеющихся квантово-механических расчетов тугоплавких соединений и большим комплексом наблюдаемых физикохимических свойств. Наблюдаемая тонкая структура мягких спектров C, N, B в бинарных соединениях стехиометрического состава хорошо воспроизводится во внешних энергетических полосах соответствующих переходных металлов. Имеет место почти полная симбатность изменения тонкой структуры спектров не-

металла и металла в зависимости от числа вакансий в неметаллической подрешетке в случае нестехиометрических соединений переменного состава. Это позволяет предположить в них наличие единой валентной зоны, основанной на обменном взаимодействии $Me-X$, которая перекрывается полосой проводимости (взаимодействие $Me-Me$) сравнительно небольшой емкости. Межатомное сцепление в тугоплавких соединениях следует рассматривать как суперпозицию этих взаимодействий.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО ФОТОЭФФЕКТА ПРИ ИЗУЧЕНИИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Е. П. Савинов, В. Н. Щемелев

В ряде работ для изучения спектров поглощения использовалась спектральная зависимость квантового выхода фотоэффекта массивных катодов, а не общепринятый способ измерения коэффициентов поглощения на свободных слоях вещества, так как очень трудно, а иногда и невозможно получить свободные слои. При этом предполагалось, что между квантовым выходом $X_{имп}$ и коэффициентом поглощения μ имеется линейная зависимость. Однако, дальнейшее изучение закономерностей рентгеновского фотоэффекта в ультрамягкой области спектра показало, что существует сложная зависимость между $X_{имп}$ и μ . Особенно сильно нарушается пропорциональность между $X_{имп}$ и μ при больших значениях квантового выхода и при малых углах скольжения излучения на фотокатод. Наименьшее отклонение в линейной зависимости $X_{имп}$ от μ наблюдается при малых $X_{имп}$ и больших углах скольжения.

ФОТОЭМИССИЯ ИЗ СОВЕРШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

В. Н. Щемелев, М. В. Круглов

Изучались зависимости внешнего рентгеновского фотоэффекта от углов падения излучения на фотокатод в районе Брэгговских углов дифракции. Измерения проводились в вакуумном монохроматоре по схеме двухкристального спектрометра с положением кристаллов (n_1-p) для симметричных и

косых случаев Брэгговской дифракции. Эмиссия электронов с кристаллов-фотокатодов регистрировалась вторичным электронным умножителем открытого типа. Рентгеновское излучение, падающее на фотокатод и отраженное от него, регистрировалось пропорциональным счетчиком квантов. В качестве кристаллов-фотокатодов и кристаллов-монокроматоров использовались высокосовершенные бездислокационные монокристаллы германия и кремния. Опыты проводились на отражениях (220) и (111) для излучений с длиной волны от 1,5 до 5 Å. Обнаружено, что в угловой зависимости фотоэмиссии в районе Брэгговских углов дифракции наблюдаются резко выраженные максимумы и минимумы фотоэмиссии. Эти особенности поведения фототока связываются с эффектом аномального поглощения рентгеновских лучей. Получено аналитическое выражение для фотоэмиссии с учетом динамических эффектов интерференции. Показано, что теоретически рассчитанные и экспериментально измеренные кривые угловой зависимости фотоэмиссии хорошо совпадают. Обсуждены перспективы изучения внешнего рентгеновского фотоэффекта при динамическом поглощении рентгеновских лучей.

СТАТИСТИКА РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭМИССИИ

Е. П. Савинов, В. Н. Щемелев

При помощи пропорционального счетчика электронов (ПСЭ) исследуется статистика рентгеновского фотоэффекта металлических и диэлектрических фотокатодов в ультрамягкой области спектра. Для диэлектрических фотокатодов на основе общепринятых представлений о явлении рентгеновской фотоэмиссии проводится расчет вероятностей появления актов эмиссии с разной численностью электронов. Экспериментальные и теоретически полученные распределения хорошо согласуются между собой, и их сопоставление дает возможность определять важные характеристики рентгеновской фотоэмиссии такие, как α -линейный коэффициент ослабления электронных потоков и ε — энергия, которая тратится на создание одного электрона, способного выйти в вакуум.

ОБ ОДНОЙ ИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН РАЗЛИЧИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ И СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Л. Г. Елисеенко, Л. В. Воротнева

Известно, что между рентгеновскими фотоэлектрическими спектрами, полученными путем регистрации рентгеновских электронов вторично-электронным умножителем (ВЭУ), и спектрами поглощения одних и тех же веществ обнаруживаются некоторые различия. Одним из таких различий является неравенство скачка поглощения S_{μ} скачку квантового выхода S_x . В основном это расхождение объясняется тем, что при поглощении кванта слева и справа от края поглощения различны вероятности появления P и энергии рентгеновских электронов E . Действительно, в согласии с [1] и [2] можно записать:

$$S_x = \frac{S_{\mu} \sum_i P_i E_i^n}{\sum_k P_k E_k^n}$$

где значки i и k относятся соответственно к коротковолновой и длинноволновой стороне от края поглощения; суммирование производится по всем группам рентгеновских электронов.

Однако помимо этой причины несоответствие S_{μ} и S_x может происходить из-за возможного различия в пространственном распределении рентгеновской фотоэмиссии, поскольку при возбуждении эмиссии излучением с $\lambda < \lambda_k$ (λ_k — длина волны края поглощения) эмиссия состоит главным образом из Оже электронов, а при $\lambda > \lambda_k$ — из фотоэлектронов. ВЭУ регистрирует не все рентгеновские электроны [3], а лишь те, которые попадают на рабочее место первого динода, поэтому изменение пространственного распределения вышедших электронов при переходе через край поглощения может повлиять на величину S_x .

В настоящей работе была предпринята попытка найти пространственное распределение фотоэмиссии с Cu и Co фотокатодов, возбуждаемой фильтрованным $CuK\alpha$ излучением. Для Cu фотокатода эмиссия при этом состоит на $\approx 80\%$ из фотоэлектронов, а для Co фотокатода на $\approx 80\%$ из Оже электронов. Получены следующие результаты: если регистрируется весь спектральный состав фотоэмиссии, то обнаружи-

вается сравнительно несильное влияние исходного распределения фотоэлектронов на пространственное распределение фотоэмиссии. Это влияние, однако, весьма существенно для группы электронов, энергия которых лежит в некотором интервале вблизи исходной энергии фотоэлектронов. Эмиссия Оже электронов распределена в пространстве по закону, несколько отличающемуся от косинусного в сторону более резкого падения при переходе к большим углам. Таким образом, для точных измерений S_x с помощью ВЭУ в некоторых случаях следует учитывать пространственное распределение фотоэмиссии.

Л и т е р а т у р а

1. М. А. Румш, В. Н. Щемелев, ЖЭТФ, 42, 727, 1962.
2. W. T. Ogier, D. V. Ellis, J. Appl. Phys. 36, 3788, 1965.
3. В. Н. Щемелев, Л. Г. Елисеенко, Е. П. Денисов, М. А. Румш. ПТЭ № 6, 114, 1964.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДАННЫХ ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЯХ ВЕЩЕСТВА И ЕГО РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

А. В. Иванов, А. М. Тютиков

Энергетическое местоположение внутренних атомных уровней металла и металлоида в щелочно-галогидных кристаллах, полученное методом электронной спектроскопии (К. Зигбан и др.), а также методом рентгеновской спектроскопии, сопоставляется с тонкой структурой, наблюдаемой на кривой зависимости коэффициента σ вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) от энергии падающих электронов.

Оказалось, что число и местоположение деталей тонкой структуры ВЭЭ, соответствующие скачкообразному увеличению σ , достаточно удовлетворительно коррелируют в области малых энергий (десятки эВ) с числом и местоположением соответствующих энергетических уровней обеих компонент соединения. В области средних энергий (сотни эВ) наблюдается незначительное количество отдельных деталей тонкой структуры ВЭЭ, не связанных непосредственно с соответствующими уровнями и обусловленными возможно некоторыми вторичными процессами.

Обсуждаются различия в механизме возбуждения уровней электронами и квантами рентгеновского излучения. Показывается, что предполагавшееся ранее соответствие между

рентгеновскими спектрами поглощения отдельных элементов и тонкой структурой ВЭЭ для соединения является неправомерным. Такое соответствие может наблюдаться только для спектров поглощения УФ-излучения вблизи края собственного поглощения. Высказываются предположения о возможности объяснения тонкой структуры ВЭЭ эффектом последовательного вовлечения в эмиссию электронов с глуболежащих уровней решетки.

ХИМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ

$K_{\alpha_{1,2}}$ $K_{\beta_{1,3}}$ и $K_{\beta_{2,4}}$ — ЛИНИИ В ТЯЖЕЛЫХ ($32 < Z < 74$) АТОМАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ S, p, d или f-ВАЛЕНТНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В. В. Петрович, О. И. Сумбаев, Ю. П. Смиронов,
Л. Н. Кондурова, В. С. Зыков, А. И. Грушко,
А. И. Егоров

Проведенные в наших предыдущих работах исследования эффекта химического смещения рентгеновских линий у относительно тяжелых ($32 < Z < 74$) атомов касались главным образом одной K_{α_1} линии. Соответственно, основываемый на изучаемом эффекте метод исследования структуры кристаллохимических связей был по существу однопараметрическим.

В данной работе выясняется, что может дать привлечение кроме $K_{\alpha_{1,2}}$ ($1s-2p$) остальных интенсивных линий K-серии: $K_{\beta_{1,3}}$ ($1s-3p$) и $K_{\beta_{2,4}}$ ($1s-4p$). Получаемые при расчетах в рамках методов типа Хартри-Фока для изолированных атомов смещения рентгеновских K-линий, возникающие при удалении из атомов валентных s, p, d или f-электронов, сравниваются с измеренными экспериментально для кристаллических образцов:

Rb—RbCl; Ag—Ag₂S для валентного 5s-электрона;

Ge—GeO₂; Sn—SnO—SnO₂ для валентных 4p и 5p электронов;

Mo—MoO₃; Zr—ZrO₂ для 4d электронов;

Eu—EuF₂—EuF₃; Sm—SmCl₂ для 4f электронов.

Отмечается аналогичность теоретических и экспериментальных зависимостей смещение — тип линии при характерном, различном для s, p, d и f-электронов, ходе кривых. Обсуждается механизм образования зависимостей смещение — тип линии, причины согласования теоретических (рассчитанных для изолированных атомов) и экспериментальных (измеренных для кристаллических образцов) кривых, а также воз-

возможности использования этих зависимостей для изучения кристалло-химических связей.

Предварительные результаты, полученные в плане данной работы для EuF_2 — EuF_3 (4f-электроны), опубликованы: Письма в ЖЭТФ, 10, 209, 1969.

К-СПЕКТРЫ ЖЕЛЕЗА, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ МИНЕРАЛОВ И НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К. И. Нарбутт, И. С. Смирнова

С целью уточнения форм вхождения атомов железа в состав минералов исследован контур $K\alpha_1$ $K\alpha_2$ (а в некоторых случаях и $K\beta_1$, $K\beta_2$) линий железа для группы железосодержащих минералов: ильменит, людвигит, оливин, геденбергит, андрадит, альмандин, ильваит, биотит, клинохлор, магнетит, пирит, пирротин, марказит, арсенопирит, леленгит, халькопирит, борнит, бертьерит, кубанит, пентландит, даналит, пурпурит, оксикерченит, лепидокрокит.

Для установления соответствия наших результатов по К-спектрам железа с исследованиями других авторов и получения опорных данных получены контуры линий железа, входящего в состав ряда химических соединений, в том числе: Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, FeB , Fe_3C , FeSi , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, K_2FeO_4 .

Установлена вариация полуширины линии α_1 в пределах от 1,8 эв до 3,9 эв и линии α_2 в пределах 2,4 эв — 3,8 эв. Наблюдаются смещения максимума линии α_1 (относительно его положения для металлического железа) в пределах от — 0,8 эв до +0,4 эв, а для линии α_2 от — 0,6 эв до +0,2 эв. Междублетное расстояние $E_{\alpha_2} - E_{\alpha_1}$ меняется в пределах 12,72 эв — 13,80 эв. Отношение интегральных интенсивностей $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_1}$ варьирует для различных объектов в пределах 0,46—0,59.

Обсуждаются полученные экспериментальные результаты. В некоторых случаях делаются выводы о форме вхождения атомов железа в состав сложных минералов.

ВЛИЯНИЕ СИММЕТРИИ ОКРУЖЕНИЯ ИЗЛУЧАЮЩЕГО АТОМА НА ПОЛОЖЕНИЕ И ФОРМУ $K\alpha_2$ -ЛИНИИ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА

А. Т. Шуваев, В. В. Кривицкий, А. П. Землянов

1. При образовании атомом неравноценных химических связей вследствие асимметричного положения в координа-

ционном полиэдре или наличия атомов окружения различных сортов возникает анизотропия в распределении потенциала как во внешних, так и во внутренних областях атома, что приводит к расщеплению энергетических уровней с орбитальным квантовым числом $l \neq 0$. Последнее, в свою очередь, приводит к расщеплению спектральных линий, возникающих при электронных переходах с участием таких уровней. В частности, возможно расщепление $2p$ — уровней и, следовательно, $K\alpha$ -линий на две или три компоненты в зависимости от симметрии окружения. Поскольку ширины $K\alpha$ -линий сравнимы с величиной расщепления, практически можно ожидать лишь изменение ширины и формы линий.

2. В первом приближении теории возмущений исследовано влияние возникновения анизотропного потенциала на положение и форму $K\alpha$ -линий.

3. Проведено экспериментальное исследование положения и формы $K\alpha$ -линий кремния в ряде соединений с неравноценными связями. Обнаружено влияние расщепления $2p$ -уровня на форму $K\alpha$ -линий. Разработана методика определения расщепления и сдвига $K\alpha$ -линий по экспериментальным данным.

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ В РЕНТГЕНОВСКИХ $K_{\alpha 1}$ -ЛИНИЯХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ И НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИИ

Л. Л. Макаров, Н. П. Ромашева, Ю. Ф. Батраков,
М. К. Давыдова, В. С. Дейнов

Проведенное определение химических сдвигов (ХС) рентгеновских $K_{\alpha 1}$ -линий гидратированных ионов представляет собой первый этап систематического изучения рентгеновских спектров ионов в растворах.

Химический сдвиг δ измерялся относительно металла.

$$\delta = h (\nu_{\text{соед}} - \nu_{\text{мет}})$$

Измерены сдвиги в гидратированных ионах Ag^+ (раствор AgNO_3), Cd^{+2} (раствор $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$) и Pd^{+2} (раствор $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$) для различных концентраций вплоть до 0,2 м. Предельное значение сдвигов ($m \rightarrow 0$) в первых двух случаях приводит к значению $\delta_s^\circ = 140$ мэв, в случае иона Pd^{+2} малая величина сдвига $\delta_{\text{Pd}^{+2}}$, $\text{Pd} = +13 \pm 4$ мэв позволяет заключить, что $\delta_s^c > [\delta_d]$ согласуется с первым вы-

водом, если принять во внимание оценку величины $\delta d^{\circ} = -120$ мэв, данную Сумбаевым на основании теории ионности Полинга. Полученные значения δs° весьма близки к теоретическим величинам, известным для элементов-аналогов (Cu, Zn) предыдущего периода.

Использование линейного соотношения между величинами ХС и степенью делокализации электрона с остова атома при образовании химической связи позволяет оценить эффективные заряды на атомах Ag и Cd в ряде соединений:

	AgCl	Ag ₂ S	CdCl ₂	CdBr ₂	CdI ₂	CdO
ХС (10^{-3} ЭВ)	130 ± 3	47 ± 5	$+116 \pm 6$	$+90 \pm 6$	$+56 \pm 5$	114 ± 5
заряд на атоме	+0,92	+0,34	+0,83	+0,64	+0,40	+0,81

Измерены ХС для Cd в различных комплексных формах типа $[CdX_n]^{2-n}$, реализующихся в трибутил-фосфатных фракциях при экстракции ТБФ из водных растворов, содержащих CdX₂ и LiX в различных пропорциях. Наблюдаемая зависимость ХС от соотношения $\frac{[X]}{[Cd]}$ X = (Cl, Br, I) совместима со значением $\delta s^{\circ} = +140$ мэв.

Сдвиги в $K\alpha_1$ -линиях Pd и J для ряда соединений палладия позволяют заключить о близости зарядового состояния Pd и I к нулю.

Высказывается предположение о сложном, вероятно, периодическом характере зависимости предельных значений сдвигов (при ионизации атома) от порядкового номера элемента Z.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ $K\alpha_{1,2}$ -ЛИНИЙ МАРГАНЦА

М. Джумалиев, В. Ф. Волков, А. Т. Шубаев

В работе исследована зависимость формы и положения $K\alpha_{1,2}$ -линий марганца в окислах и синтезированных соединениях со структурой перовскита. Установлено, что ширина, положение и индекс асимметрии линий, а также междублетное расстояние, зависят от валентности марганца в соединениях. В некоторых случаях эту зависимость можно аппроксимировать (с достаточной степенью точности) линейным законом.

Показано, что по характеристикам $K\alpha_{1,2}$ -линий можно проводить определение валентности марганца в соединениях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ АТОМОВ В ОБЪЕМЕ И СВЯЗЬ ИХ С ЗАРЯДОМ В РАМКАХ МЕТОДА МО

**Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский,
В. В. Мурахтанов, Т. И. Гужавина**

Рассмотрен вопрос о связи между электронной плотностью молекулы и сдвигом энергии К-линии элементов в соединениях относительно чистого элемента. Вариационным методом с учетом искажения волновой функции при появлении дырки произведен расчет зависимости сдвига энергии К-линии от заряда свободного эффективного иона. Заряд эффективного иона, сопоставляемого атому в молекуле, непосредственно связан коэффициентами в разложении M_0 по АО. Формально такой эффективный заряд является зарядом в бесконечном объеме. Зная волновую функцию эффективного иона, можно получить заряд в конечном объеме вокруг ядра исследуемого атома, причем только в таких объемах, где электронная плотность эффективного иона хорошо аппроксимирует электронную плотность молекулы в той же области (в частности размер такого объема меньше ковалентного). Для этого нужно проинтегрировать электронную плотность свободного эффективного иона по некоторому объему и вычесть интеграл от электронной плотности свободного нейтрального атома по тому же объему; полученная величина является зарядом атома в рассматриваемом объеме. Такой расчет проведен нами для некоторых элементов. Построены также карты электронной плотности молекулы в окрестности ядра исследуемого атома.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ АЛЮМИНИЯ В МИНЕРАЛАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУШИРИНЫ ЛИНИЙ $K_{\alpha_{1,2}}$

И. П. Лапутина

По величине экспериментально измеренных значений алюминия в 50 минералах рассчитан эффективный заряд атомов Al в минералах двумя способами: в объеме ковалентного радиуса (теоретическая модель развита А. Т. Шуваевым) и на основании теоретических расчетов $\Delta E K_{\alpha_{1,2}}$ для различных состояний ионизации. В обоих получены две области значений эффективных зарядов, соответствующие различному координационному числу атомов Al в минералах.

На основании анализа полуширины и формы линий $Al K_{\alpha_{1,2}}$ в минералах и отмеченной ранее корреляции этих величин со степенью искажения координационного полиэдра,

показана возможность определения степени искажения алюмоокислородных полиэдров по изменению параметров формы и ширины линий $K\alpha_{1,2}$. Приводятся графики зависимости изменения значений этих параметров при различных расщеплениях $2p$ -уровней Al в полях низкой симметрии.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ЗАРЯДНОСТИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РЯДЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

**А. В. Коваль, С. М. Каральник,
М. В. Артеменко, П. Б. Михельсон,
М. Е. Цимблер, С. М. Цимблер, Г. И. Кальная,
П. А. Супруненко**

Получены кривые K-края поглощения атомов комплексообразователей в диметилглиоксимах меди и никеля в комплексных соединениях меди:

- а) с некоторыми аминокислотами и их производными;
- б) с некоторыми алкил- и оксиалкил-производными бензиазолов;
- в) с оксикислотами.

Полученные результаты привели к возможности сделать заключение об эффективной зарядности ионов металлов в соответствующих случаях (в основном он такой как в $Cu(NO_3)_2$, например). В ряде случаев высказаны суждения о деталях перераспределения внешних электронов этих ионов, и они подтверждаются результатами параллельно осуществленного изучения магнитной восприимчивости исследованных веществ (как правило парамагнитных).

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ И СМЕЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

И. А. Овсянникова

Анализ большого количества литературных и оригинальных экспериментальных данных по смещениям эмиссионных линий и краев поглощения (~250 экспериментов) указывает на особенности проявления химической связи и координации атомов в рентгеновских спектрах.

Проводится сопоставление смещений и определяемых на их основе эффективных зарядов, полученных из разных спектров: дублета $K\alpha$, последних линий и краев поглощения. Обращается внимание на различное влияние координации

изучаемого атома на разные спектры. Рассматриваются спектры поглощения Hg в металлоорганических соединениях, сульфидах и ударно-обжатой HgO в сопоставлении с результатами нейтронографического исследования; спектры поглощения Mn в стеклах — в сопоставлении с данными других методов исследования.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ SCN-ГРУППЫ В РОДАНОКОМПЛЕКСАХ

**А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов,
С. В. Ларионов, А. В. Беляев, Б. Ю. Хельмер**

1. Роданогруппа SCN характеризуется свойствами амбидентатности, то есть возможностью координации к металлу двумя различными способами. Понять механизм координации SCN в комплексах можно только на основе изучения ее электронной структуры. Настоящая работа посвящена этому вопросу.

2. Экспериментально, на основе рентгеноспектральных исследований получены данные о структуре и составе молекулярных орбит в роданид-ионе ($KSCN$). Экспериментальные данные сравниваются с имеющимися теоретическими расчетами. В частности, получен вывод о том, что отрицательный заряд одинаково распределен на атоме серы и на атоме азота ($-0,5e$).

3. Экспериментально исследована электронная структура роданогруппы в комплексах с Rh, Pd, Pt, Hg, Co, Ni, Fe. Часть комплексов выбрана из тех соображений, что для них надежно установлен способ координации. В зависимости от способа координации изучен характер π -взаимодействия между металлом и роданогруппой. В частности, получен вывод, что при координации роданогруппы к тяжелым металлам (Pd, Pt, Hg) существенной делокализации электронной плотности с атома серы не наблюдается.

МЕТОД ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ. ТЕОРИЯ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**И. Б. Боровский, А. И. Козленков,
А. Е. Миркин**

Излагаются основы теории бездисперсионного анализа легких элементов методом дифференциальных отражательных фильтров.

Рассмотрено влияние различных факторов на точность и чувствительность определения легких элементов в сплавах и соединениях с более тяжелыми элементами или другими легкими элементами.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО МИКРОАНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Н. П. Ильин, А. Е. Киракосян, О. П. Федоров

Разработана аппаратура для получения спектра рассеянных электронов при точечном источнике первичных электронов. Малогабаритный электромагнитный спектрометр имеет разрешающую способность $1,5\% \div 2\%$ для энергий электронов 3 кэв—30 кэв.

При исследовании спектров рассеянных электронов обнаружена линейная зависимость интенсивности спектрального максимума от атомного номера.

Этот эффект может быть использован для проведения количественного анализа состава двойных сплавов и химических соединений.

Возможности такого метода анализа иллюстрируются примерами.

Количественный анализ по спектру рассеянных электронов, можно провести с относительной ошибкой $\pm 1,5\%$.

ПОРТАТИВНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ БРА-7 И БРА-8 ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Г. В. Закасовский, Р. И. Плотников,
Э. Е. Соскин, В. А. Филиппов**

Для анализа проб горных пород, руд и промышленных материалов в СКБ РА были разработаны бескристалльные рентгеновские спектрометры БРА-7 и БРА-8. Возбуждение рентгеновской флуоресценции в аппарате БРА-7 осуществляется с помощью различных радиоизотопных источников, в аппарате БРА-8 — радиоизотопными источниками или рентгеновской трубкой БСВ-5. Для детектирования флуоресцентного излучения применены отпаянные пропорциональные счетчики, которые могут использоваться, для повышения избирательности, с селективными или дифференциальными фильтрами. Оба аппарата могут работать как в режиме прямого отсче-

та количества импульсов, так и в режиме обтюрации образец-эталон. В аппарате БРА-8 имеется также второй счетный канал, что позволяет проводить анализ по методу стандарта-фона с остановкой счета в канале определяемого элемента при наборе заданного числа импульсов в канале фона. Оба прибора могут быть использованы для определения элементов от серы и выше (диапазон энергий 2,3—40 кэВ) в порошковых или твердых пробах. Аппаратурная погрешность измерений не превышает 0,5% относительных. Пороговая чувствительность анализа для элементов с атомным номером от 20 и выше при отсутствии мешающих элементов составляет 0,01—0,001%, в пробах сложного состава, содержащих элементы с соседними атомными номерами — 0,1—0,01%.

Прибор БРА-7 был применен для определения Fe и Ca в цементных сырьевых смесях и Mn, Fe, и Si в рудах; БРА-8 — для анализа руд черных металлов. Точность результатов анализа удовлетворяет требованиям практики.

ПЯТИКАНАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ КВАНТОМЕТР ФРК-6 ДЛЯ АНАЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ РУД И ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ В СОСТОЯНИИ ПОРОШКОВ И КЕКОВ

**И. Г. Демьяников, Ю. А. Ильюкевич,
В. И. Столин, В. И. Шаензон, Х. Ш. Каплунович**

Разработан и создан в СКБРА совместно с Институтом металлургии и обогащения АН КазССР пятиканальный квантометр ФРК-6 с загрузочным устройством, позволяющим анализировать как порошковые пробы, так и обезвоженную пульпу-кек.

Квантометр ФРК-6 состоит из трех основных блоков:

1. Стабилизированного высоковольтного выпрямительного устройства ВИП-50-50 м.
2. Оперативного стола с рентгеновской трубкой, спектрометрическими каналами и детекторами рентгеновского излучения.
3. Пятиканального счетно-регистрирующего устройства типа ПР-33.

В качестве источника первичного рентгеновского излучения применена рентгеновская трубка типа БХВ-7 с охлаждением проточной водой. Спектрометрическое устройство имеет пять спектрометрических каналов, в каждом из которых обеспечивается разложение флуоресцентного излучения в спектр по Соллеру кристаллом-анализатором фтористого

лития с пластинчатыми коллиматорами до и после кристалла. Имеются спектрометрические каналы с фокусировкой рентгеновского излучения изогнутым кристаллом-анализатором кварца по радиусу 200 мм, отражающими плоскостями призмы (10 $\bar{1}$ 0).

В качестве детекторов рентгеновского излучения применены счетчики типа СРС-4, подключенные к счетно-регистрирующему устройству ПР-33.

Спектрометрические каналы позволяют проводить настройку в диапазоне углов Θ : от 15 до 35°, что обеспечивает проведение анализа на элементы от $Z=26$ (железо до $Z=42$ (молибден) по К-серии и соответственно этим углам по L-серии.

Настройка каналов производится поворотом кристалла-анализатора и выходного пластинчатого коллиматора с детектором. Загрузка пульпы производится в кювету прямоугольной формы размером 30×200 мм², дно которой позволяет отфильтровать из пульпы кек на подложку фильтровальной бумаги. Кювета с кеком помещается в опертивный стол под первичный пучок рентгеновских лучей и во время экспонирования совершает возвратно-поступательное движение. За это время счетно-регистрирующее устройство, соединенное с детекторами рентгеновского излучения, осуществляет набор числа импульсов посредством индикаторных ламп ИИ-1 и фиксирует эти числа на цифрочатающей машинке СД-0,7. В оперативном столе квантометра вмонтирован под прободержателем, против окна рентгеновской трубки, спектрометрический канал, позволяющий регистрировать интенсивность первичного рентгеновского излучения, прошедшего через пробу в диапазоне углов к плоскости пробы от 0 до 45°. На оперативном столе, кроме спектрометрических каналов для измерения аналитических линий, предусмотрен канал для выделения и измерения рентгеновского излучения, рассеянного пробой, в интервале углов к плоскости пробы от 25 до 45°. Этот канал может быть использован как с кристаллом-анализатором для регистрации спектральной интенсивности рассеянного излучения, так и без него, но с коллиматором для регистрации пучка рассеянного излучения в указанном выше интервале углов.

Счетно-регистрирующее устройство ПР-33 позволяет проводить измерение интенсивности рентгеновского излучения по методу потоянства времени и по методу набора импульсов заданной емкости в одном из каналов. Прибор ПР-33 включает пять идентично выполненных счетных каналов и

блок управления. Квантометр ФРК-6 прошел опытно-промышленные испытания на обогатительной фабрике в г. Джезказгане и внедрен в промышленную эксплуатацию.

Замеры на воспроизводимость проводили в течение рабочего дня (шесть часов) непрерывной работы, что позволило определить аппаратную ошибку, которая не превышает 0,5% относительных.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗАТОР РАСТВОРОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ И РЕНИЯ ФРА-5

**И. Г. Демьяников, Ю. А. Ильюкевич, В. И. Столин,
Д. С. Гиршин**

Разработан и создан промышленный образец флуоресцентного рентгеновского анализатора ФРА-5 для определения содержания меди и рения в растворах при гидрометаллургической переработке руд цветных металлов.

Анализатор ФРА-5 состоит из: 1) спектрометрического блока с рентгеновской трубкой БХВ-6, двух спектрометрических каналов, один из которых с фокусировкой рентгеновских лучей кристаллом фтористого лития, изогнутым по методу Йоганссона, другой — с плоским кристаллом фтористого лития по методу Соллера и детекторами СРС-4; 2) высоковольтного источника питания рентгеновской трубки и 3) счетно-регистрирующего устройства, состоящего из двух пересчетных приборов ПР-14 м.

Прободержатель представляет собою цилиндр из нержавеющей стали диаметром 30 мм и высотой 10 мм, торцы которого плотно закрываются ливсановой пленкой, толщиной 10—20 мк. С торца, обращенного к окну рентгеновской трубки, высвечивается флуоресцентное излучение, которое после фокусировки кристаллом-анализатором аналитической линии проходит через щель и попадает на сцинтиллятор детектора СРС-4 и на регистрирующий прибор ПР-14 м.

Первичное рентгеновское излучение, прошедшее через пробу, падает на кристалл-анализатор и через коллиматор — на детектор и пересчетный прибор ПР-14. Высота цилиндра-прободержателя подобрана такой, что прошедшее через пробу первичное рентгеновское излучение оптимальной длины волны обладает интенсивностью, зависящей от среднего массового коэффициента поглощения пробы и позволяющей учитывать колебания этого коэффициента. Кюветы-прободержа-

тели растворов помещаются в обойму и поочередно помещаются под пучок первичных рентгеновских лучей. После экспонирования растворы сливаются, кюветы промываются водой и в них заливают раствор, подлежащий анализу. Имеется кювета, через которую протекает раствор во время анализа.

Приборная погрешность, характеризующая воспроизводимостью измерений в течение рабочего дня, составила 0,5% отн., а пороговая чувствительность при анализе растворов на содержание меди составляет $0,5 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$. Прибор прошел промышленные испытания и вместе с методиками анализа внедрен на обогатительной фабрике ДГМК в г. Дезказгане.

ПЯТИКАНАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ КВАНТОМЕТР НА ЛЕГКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ С СИСТЕМОЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

**В. К. Назаров, В. М. Проценко, А. П. Никольский,
И. З. Белицкий, А. Д. Муратов, В. П. Николаев,
И. Я. Евланов, Л. В. Завельев.**

Цель данной разработки, выполненной во ВНИИАчермете — создание отечественной модели квантометра с повышенной чувствительностью анализа на элементы с $Z < 20$. Возможность достижения этой цели, по крайней мере, в случае наполнителя с $Z=20-30$, обоснована экспериментальными (например, Fox j. C. N, j. Inst. Met, 91, 231, 1962—1963) и теоретическими исследованиями (Стадников А. Г., Никольский А. П., ДАН СССР, т. 191, № 2, 1970).

Квантометр содержит вертикально расположенную электронную пушку на ток 2 ма и напряжение 10 кв, питаемую от модифицированного источника ВС-23, пять спектрометрических каналов с плоскими кристаллами-анализаторами и газовыми проточными счетчиками и двухлучевую электронику, обеспечивающую мониторный режим анализа. Спектрометрические каналы имеют фиксированную настройку оптики и поочередно подключаются к счетно-регистрирующей схеме. Вакуумирование ступенчатое от 10^{-5} тор в районе катода пушки до 10^{-3} в районе анализируемого образца. Образец водоохлаждаем. Электронный пучок расходящийся, облучаемая площадь образца 2 см^2 .

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО ВАРИАНТА СПЕКТРОМЕТРА С ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКОЙ ДЛЯ МИКРОАНАЛИЗА НА ЭЛЕМЕНТЫ ОТ КИСЛОРОДА ДО ЛИТИЯ

**А. В. Иванов, А. М. Соловьев, Л. Д. Тимакова,
С. А. Топорков**

Применение дифракционной решетки, имеющей более высокую эффективность отражения в области длин волн 2—20 нм по сравнению с пленочными анализаторами с пространственной решеткой, обеспечивает большую чувствительность микроанализа на легкие элементы.

Рассматривается выбор оптимальных параметров для установки решетки, обеспечивающих получение наибольшей интенсивности линий спектра с необходимым разрешением.

Рассмотрен способ фокусировки спектров решеткой вне круга Роулэнда с целью получения простой кинематики и уменьшения габаритов спектрометра.

Проведен расчет и предложен оптимальный вариант схемы спектрометра с дифракционной решеткой для микроанализа на элементы от кислорода до лития.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ ДЕТАЛЕЙ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ В УЗКОФОКУСНЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ ПО ИОАННУ

А. В. Бахтиаров

1. В последнее время большое распространение получили рентгеновские спектрометры по Иоганну с узкофокусными источниками рентгеновского излучения и узкими коллимирующими щелями, расположенными на фокальном круге. Порог чувствительности рентгеноспектрального анализа на различные элементы и разрешающая способность таких спектрометров зависят от размеров входной и приемной щелей и кристалла-анализатора. Эти параметры обычно определяются экспериментально.

2. Применение геометрической теории отражения рентгеновского излучения изогнутым кристаллом при микрофокусном источнике (С. А. Дицман, 1960—1964) для входной щели (фокуса) конечных размеров позволяет рассчитать теоретически размеры деталей рентгенооптической схемы спектрометра, при которых условия рентгеноспектрального анализа на

различные элементы (статистический порог чувствительности или контрастность аналитической линии) будут оптимальными.

3. При расчетах входная щель рассматривалась как совокупность микроисточников. Интенсивность характеристической линии, создаваемая каждым микроисточником, пропорциональна соответствующей площади поверхности кристалла, отражающей эту линию, а интенсивность рентгеновского фона — всей площади кристалла.

4. Для входных щелей конечной ширины и высоты интенсивности линии и фона определялись графическим интегрированием по площади щели. Расчеты для различных кристаллов-анализаторов и входных щелей позволяют определить их оптимальные размеры по соотношению интенсивностей сигнала и фона для любой аналитической линии.

5. Оптимальную ширину приемной щели предлагается определять по величине геометрического расширения спектральной линии, для вычисления которой в узкофокусных спектрометрах по Иоганну выведена формула, отличающаяся от известного выражения для широкого фокуса.

6. Использованный метод расчета дает возможность сопоставить интенсивности аналитической линии и фона при фокусировке рентгеновского излучения по методам Иоганна и Иоганссона.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет решить ряд важных задач, возникающих при конструировании аппаратуры для рентгеноспектрального анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА

Б. А. Малюков, Ю. М. Украинский

1. Для идентификации сторон А и В в монокристаллах с нецентросимметричной структурой применен рентгеновский флуоресцентный спектрометр. Разработана методика определения кристаллографической полярности монокристаллов на рентгеновском флуоресцентном спектрометре «Х-1030» английской фирмы «Эллиотт».

2. На примере монокристалла CdTe показаны преимущества предложенной методики по сравнению со старой методикой, основанной на применении рентгеновского дифрактометра.

3. На рентгеновском флуоресцентном спектрометре была определена кристаллографическая полярность сульфида кадмия, установлена связь с травлением. Обнаружили расхождение с результатами предшествующих работ, выполненных на рентгеновских дифрактометрах, объяснены причины ошибок в этих работах.

4. Идентифицировали стороны А и В в монокристалле фосфида галлия и установили связь с травимостью этих сторон. Ввиду специфики этого соединения определение кристаллографической полярности на рентгеновском дифрактометре практически невозможно.

5. Дан более строгий вывод формул для отношений интенсивностей отражения от кристаллографических плоскостей (111) и $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ в случае монокристаллов со структурой типа цинковой обманки и плоскостей (0001) и $\bar{0}\bar{0}\bar{0}\bar{1}$ в случае монокристаллов со структурой вюрцита.

6. По расхождению между теоретическими и экспериментальными значениями для отношений интенсивностей от противоположных сторон монокристаллов предложили оценивать совершенство кристаллических образцов.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЧАСТИЦ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ, ЭКСТРАГИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫМИ РЕПЛИКАМИ

В. М. Андреевский, А. М. Жердев, А. И. Черепанов

Разработана методика определения среднего химического состава неметаллических включений, экстрагированных репликами с поверхности шлифов или изломов различных металлов и сплавов.

Анализ проводился на спектрометре ДРУС-3, который был модернизирован с целью повышения чувствительности и расширения диапазона определяемых элементов. Использование проточного пропорционального счетчика рентгеновской трубки с обратным выходом излучения и анода-подложки из графита позволило определять элементы группы железа с массовой чувствительностью $10^{-8} \div 10^{-9}$ Г.

В качестве эталонов для количественного анализа использовались капли разбавленных растворов соответствующих элементов, выпаренных на графитовом аноде-подложке. Исследования, проведенные на ряде металлов и сплавов показали, что этим методом возможно определение химического состава неметаллических включений также и в чистых метал-

лах (например, —99,95%) со средней относительной ошибкой $20 \div 40\%$.

Полученные данные позволяют судить о распределении примесей в металлах и облегчают идентификацию экстрагированных включений при полупрямых электронномикроскопических исследованиях.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КИССИГА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В. Е. Корелев, Б. А. Малюков

1. Рентгеновский дифрактометр приспособлен для наблюдения интерференции рентгеновских лучей на тонких пленках.

2. Получены четкие интерферограммы для монохроматических пучков $MoK\alpha$, $CuK\alpha$, $CgK\alpha$ на тонких пленках различных материалов: Ni, Cg, ZrO_2 , Nd_2O_3 , Rh, Au, Be, Al, Cu, а также сплава Pd—Ni и соединений CdSe, CdS.

3. Исследован обратный случай и получены четкие интерференционные картины от пленок, плотность которых меньше плотности подложки: Al на Cu-основе, Al на Ni-основе и др.

4. Получены сложные интерференционные картины от двухслойных пленок Al—Cu, Cu—Al, Al—Ni, Al—Pd, разработан метод расчета толщин обеих пленок.

5. Обнаружено систематическое расхождение между значениями толщин, вычисленных отдельно по максимумам и отдельно по минимумам интерференционной кривой, и дано объяснение этому явлению.

6. Замечено систематическое занижение толщины, вычисленной по первым максимумам и минимумам интерференции.

7. Замечено пропадание первых интерференционных максимумов при возрастании толщины исследуемой пленки; предложен метод для учета этого эффекта.

АБСОЛЮТНЫЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ (ТОЛЩИНЫ) ТОНКИХ ПЛЕНОК

Г. В. Бондаренко, Л. Б. Иванова

Предлагается безэталлонный рентгеноспектральный способ определения поверхностной плотности плоских тонких

пленок с использованием излучения либо от пленки, либо от подложки.

1) Оба варианта способа осуществляются на модернизированном рентгеновском спектрометре, на котором возможна установка различных углов выхода флуоресцентного излучения за счет поворота образца, а также различных углов падения первичного излучения на образец за счет поворота рентгеновской трубки.

2) Для достаточно тонкой пленки существует линейная зависимость между ее поверхностной плотностью и интенсивностью флуоресцентного излучения от нее. Поверхностную плотность в этом случае можно определять по формуле

$$m = \frac{\Delta J_m}{\mu_{mi}} \cdot \frac{\sin \psi_1 \cdot \sin \psi_2}{\sin \psi_2 - \sin \psi_1}, \text{ где}$$

ΔJ_m — разность отношений флуоресцентных интенсивностей от пленки и массивного образца из материала пленки, полученных при двух разных углах выхода излучения ψ_1 и ψ_2 и неизменном угле падения первичных лучей на образец, μ_{mi} — массовый коэффициент поглощения аналитической длины волны флуоресцентного излучения в материале пленки.

3) Для более толстых слоев предлагается метод измерения отношения J_{0mi} -интенсивности флуоресценции материала подложки от образца, покрытого пленкой, к интенсивности флуоресценции чистого материала подложки. Поверхностную плотность пленки предлагается определять по формуле:

$$m = \frac{\ln \frac{J_{0mi}^2}{J'_{0mi}}}{\mu_{mj}} \cdot \frac{\sin \psi_1 \cdot \sin \psi_2}{\sin \psi_2 - \sin \psi_1}, \text{ где}$$

J_{0mi} измерено при двух различных углах выхода излучения ψ_1 и ψ_2 и неизменном угле падения первичного излучения на образец, μ_{mj} — массовый коэффициент поглощения аналитической длины волны флуоресцентного излучения подложки в материале пленки.

Методика проверялась на тонких пленках чистого кобальта, никеля и германия для первого случая, и на пленках ко-

бальта с подложкой из ниобия—для второго. Полученные значения толщин пленок хорошо согласуются с величинами, определенными другими методами — интерферометрическим, фотометрическим и гравиметрическим.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЬФА-ВОЗБУЖДЕНИЯ В БЕСКРИСТАЛЬНОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

И. З. Вандер, В. Э. Герлинг

Для возбуждения рентгеновской флуоресценции натрия, магния, алюминия и кремния использовано альфа-излучение радиоактивного изотопа Pu^{238} . Измерения проводились в вакууме с помощью специального устройства, предназначенного для работы с порошковыми образцами. Детектирование вторичного характеристического излучения осуществлялось проточным пропорциональным счетчиком СРПП-22.

Для разрешения спектров соседних элементов применялись краевые и дифференциальные рентгеновские фильтры. Исследовались вопросы, связанные с влиянием крупности, атомного номера пробы на интенсивность флуоресценции определяемых элементов. Оценен порог чувствительности метода — для MgO —0,05%, Al_2O_3 —0,3%.

Сопоставление результатов определения легких элементов в почвах и горных породах с данными контрольного химического анализа характеризуется хорошей точностью.

Так, например, при определении MgO в интервале концентраций 0,5—2% средне-квадратичное отклонение составило 0,1%.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ K_2PdCl_6 , K_2PdCl_4 ПО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

В. И. Нефедов, К. И. Нарбутт

Получен экспериментальный профиль $K\beta_1$ -линии хлора в K_2PdCl_6 , K_2PdCl_4 . На основе теории групп, общих теоретических представлений и метода эквивалентных орбит определено число компонент, соответствующих переходам с молекулярных орбит на К-уровень хлора, оценена их относительная интенсивность и частично установлен порядок следования уровней в группах $PdCl_6^{2-}$ и $PdCl_4^{2-}$. Эти исходные данные использованы для разложения экспериментального профиля

линий на компоненты, то есть для определения значений энергий уровней. Найденные величины хорошо согласуются с оптическими результатами. Порядок уровней в PdCl_6^{2-} ,

$a_{1g}, e_g, 1t_{1u}, 1t_{2g}, 2t_{1u}, t_{2u}, t_{1g}, 2t_{2g}, a_b$

$\text{PdCl}_4^{2-} \quad 1a_{1g}, b_{1g}, 1e_u, 1b_{2g}, 1e_g, a_{2u}, b_{2u}$

$2e_u, 2e_g, a_{2g}, 2e_g, 2b_{2g}$

Интенсивности отдельных компонент дают представление о вкладе Зр-орбиталей хлора в волновую функцию МО.

На основе полученных данных проведен анализ химической связи в соединениях. В рамках метода эквивалентных орбит рассмотрена взаимосвязь электронного строения PdCl_6^{2-} и PdCl_4^{2-} .

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ

Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский, В. В. Мурахтанов

1. Обсуждаются возможности и условия использования современных квантовомеханических расчетов молекул в основном и возбужденном состоянии для интерпретации рентгеновских спектров.

2. Рассмотрены вопросы использования рентгеноспектральных данных для определения параметров молекулярных орбит (одноэлектронные энергии потенциала ионизации, коэффициенты смешивания, зарядовые состояния, способ координации и т. д.).

3. Обсуждаются вопросы применения теоретико-группных методов для классификации рентгеновских переходов с учетом делокализации и локализации рентгеновской дырки в молекуле.

4. Рассмотрены вопросы использования данных рентгеновской спектроскопии для определения параметров полуэмпирических теоретических расчетов в электронной структуре молекул.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ $K\beta_5$ - ЛИНИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. И. Нефедов, М. А. Порай-Кошиц.

Изложен теоретический метод построения профиля $K\beta_5$ -линий комплексных соединений на основе энергий уровней и волновых функций лигандов. Построенные $K\beta_5$ -линии Cr и Co в $K_3Co(NO_2)_6$, $K_3Co(CN)_6$, $Co(NH_3)_6Cl_3$, $Cr(CO)_6$, $Cr(C_6H_6)_2$, $K_3Cr(CNS)_6$ находятся в хорошем согласии с экспериментом как по положению максимумов линии, так и по их относительной интенсивности. Получены сведения по энергетическому положению уровней в изученных соединениях. Показана возможность определения групп, входящих в координационную сферу, и атома в группе, с которым связан металл. Сопоставление спектров соединений $MeL'xLy$, MeL'_{x+y} , MeL_{x+y} позволяет судить о возможности переноса электронных характеристик связей $Me-L$ и $Me-L'$ в комплексах.

Изложенный подход к интерпретации $K\beta_5$ -линий применим также к химическим соединениям без изолированных комплексных групп и к металлам. Уточнен подход к интерпретации K-спектров поглощения переходных элементов.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский, Л. И. Чернявский,
Е. С. Глушкин, Г. К. Парыгина, Л. Ф. Берхоер

1. Изучены $L\beta$ -спектры эмиссии и поглощения родия, палладия в различных октаэдрических, тетраэдрических и плоских комплексах с σ и π -связями. Показана возможность исследования характера π -взаимодействия металл-лиганд по рентгеновским спектрам.

2. Методом Малликена-Вольфсберга-Гельмгольца (МВГ) с самосогласованием проведен расчет электронного строения октаэдрических комплексов родия с σ и π -связями. Результаты расчетов сопоставлены с тонкой структурой, полученных рентгеновских спектров нейтрального атома и лигандов.

К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Т. Шуваяев, В. В. Кривицкий, С. М. Блохин

Проанализированы L-спектры редкоземельных элементов (рзэ) в химических соединениях. При этом выявлены особенности, не наблюдаемые в спектрах элементов других групп и обусловленные аномальным характером электронного строения атомов рзэ.

Проведено теоретическое исследование различных механизмов возникновения указанных особенностей. С этой целью в приближении Хартри вычислены энергии основного и возбужденных состояний для различных конфигураций валентных электронов атомов рзэ. Полученные данные использованы для оценки энергии и вероятности соответствующих рентгеновских переходов.

К ВОПРОСУ О «ПЕРЕКРЕСТНЫХ» ПЕРЕХОДАХ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ

Р. В. Ведринский, В. П. Саченко

Обычно под «перекрестными» переходами в молекулах или кристаллах понимают такие переходы, при которых валентный электрон, локализованный около одного атома, заполняет вакантное место на внутреннем уровне соседнего атома. Однако, начальное состояние такого электрона, строго говоря, принадлежит всей молекуле или кристаллу. На этом основании иногда отрицается наличие физического содержания в понятии «перекрестный переход».

В настоящей работе показано, что принадлежность электрона всей молекуле или кристаллу вовсе не отрицает неравномерного распределения электронной плотности между атомами. Если большая часть электрона находится у одного атома, а переход совершается на соседний атом, при таком переходе происходит перемещение электрического заряда и такой переход естественно назвать «перекрестным».

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ $K\beta_5$ -ПОЛОСЫ ИСПУСКАНИЯ

М. А. Блохин, В. П. Саченко, И. Я. Никифоров

С использованием метода сильной связи и метода ортогонализированных плоских волн проведен расчет интегральной относительной интенсивности $K\beta_5$ -полосы испускания для переходных металлов группы железа. Используются самосогласо-

ванные волновые функции. Сравнение полученной теоретической зависимости $K\beta_3$ -полосы от порядкового номера элементов с экспериментальной позволило определить число свободных электронов и число связанных d-состояний в переходных металлах группы железа.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ В L_{III} -ПОЛОСЕ ЭМИССИИ ЖЕЛЕЗА

В. П. Цветков, А. В. Калениченко, А. П. Ганжа

Построено теоретическое распределение интенсивности в L_{III} -полосе эмиссии α -железа. Для расчетов использованы данные Сноу и Вэбера о плотности электронных состояний в Spd -зоне железа для двух различных электронных конфигураций.

При построении полос учтена зависимость вероятности перехода от энергии. Полученные полосы «размазаны» на конечную ширину внутреннего уровня с учетом его формы, найденной экспериментально. Теоретические полосы сравнены с экспериментальными, полученными при угле выхода излучения 90° и 13° . Отмечено хорошее совпадение теоретической эмиссионной полосы, рассчитанной для электронной конфигурации $Ag+3d^94s^2$ с экспериментальной полосой без коротковолновой спутной эмиссии.

Высказано предположение о механизме спутной эмиссии. L_{III} -полосы и проведены оценочные расчеты.

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАМЯГКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ И РЯДА ЕЕ СОЕДИНЕНИИ

А. В. Иванов, Л. Д. Тимакова, В. Н. Куприянов

Получены $L_{2,3}$ -спектры испускания серы в элементарной сере и ряде сульфидов (ZnS , CdS , HgS), а также спектры квантового выхода фотоэмиссии вблизи, основного $L_{2,3}$ -края поглощения серы для элементарной серы, сульфидов и сульфатов (S , ZnS , CdS , HgS , $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $HgSO_4$). Описывается методика получения спектров.

Проводится сопоставление полученных $L_{2,3}$ -спектров испускания серы с K -спектрами испускания тех же веществ и отмечается их корреляция. При сравнении $L_{2,3}$ -спектра испускания элементарной серы с полученными ранее спектрами обнаруживаются некоторые различия. $L_{2,3}$ -спектры квантового выхода сульфидов (ZnS , CdS) коррелируют с соответствующими

щими $L_{2,3}$ -спектрами поглощения, полученными другими авторами. Для элементарной серы обнаружено, что энергетические положения дна зоны проводимости, полученные из К-спектра поглощения и $L_{2,3}$ -спектра квантового выхода совпадают.

Ширина M_1 -зоны, валентной $M_{2,3}$ -зоны и величина запрещенной зоны сравниваются с теоретическими расчетами и данными оптических измерений.

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КВАНТОВОГО ВЫХОДА РЕНТГЕНОВСКОГО ВНЕШНЕГО ФОТОЭФФЕКТА ВБЛИЗИ ОСНОВНОГО $L_{2,3}$ -КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРЫ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЕ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯХ

А. В. Иванов, В. Н. Куприянов

Рассматривается тонкая структура $L_{2,3}$ -спектров квантового выхода фотоэмиссии серы вблизи основного края поглощения в элементарной сере и сульфидах (ZnS , CdS , HgS). Излагаются особенности методики получения спектров.

Обсуждается возможная связь особенностей тонкой структуры спектров квантового выхода с энергетическим распределением вылетающих фотоэлектронов при облучении вещества ультрамягким рентгеновским излучением. Рассматривается случай, когда сродство к электрону больше величины запрещенной зоны в 2—3 раза.

Экспериментально полученные энергетические положения особенностей спектров квантового выхода сопоставляются с положениями особенностей, вытекающими из предложенного рассмотрения.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И УЛЬТРАМЯГКИЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ СЕРЫ В СОЕДИНЕНИЯХ РАЗЛИЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

А. В. Иванов, Л. Д. Тимакова, В. Н. Куприянов

Рассматриваются $L_{2,3}$ -спектры испускания и квантового выхода фотоэмиссии элементарной серы, сульфидов и сульфатов, в которых атомы серы имеют валентность соответственно 0, -2 и $+6$. Сравняются те же спектры в гомологическом ряду металлов с заполненной d -оболочкой (Zn , Cd , Hg).

Отмечается существенное отличие спектров сульфатов от спектров сульфидов и элементарной серы, сходных между собой, что, по-видимому, обуславливается тетраэдрическим окружением в сульфатах атомов серы атомами кислорода. Отмечается последовательный сдвиг основного края спектра

квантового выхода с увеличением атомного номера металла в длинноволновую сторону для сульфидов и в коротковолновую для сульфатов. При этом коротковолновый край спектра испускания в сульфидах также сдвигается в длинноволновую сторону. Абсолютные изменения положения деталей спектра для сульфатов меньше, чем для сульфидов.

По экспериментальным данным оценивается величина химического сдвига $L_{2,3}$ -уровня серы и величина эффективного заряда ионов в сульфидах и сульфатах и сопоставляются с данными, полученными методом электронной спектроскопии.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ $K\beta$ -ЛИНИИ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ХЛОРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

**К. И. Нарбутт, В. И. Нефедов,
М. А. Порай-Кошиц, А. П. Кочеткова**

Цель работы заключается в том, чтобы на ряде примеров проиллюстрировать зависимость профиля $K\beta_1$ -линии хлора от различных факторов и показать принципиальную возможность получения определенных структурных выводов на этой основе.

На рентгеновском спектрометре с высоким разрешением при флуоресцентном возбуждении получены контуры $K\beta_1$ линии хлора для 37 различных химических соединений. Обнаружена вариация профиля линии $K\beta_1$ в широких пределах. Например, полуширина линии варьирует в пределах от 1,2 eV до 5,2eV. Строго говоря, каждое соединение дает свой профиль линии $K\beta_1$. На конкретных примерах показана возможность качественного анализа электронного строения и суждения о некоторых структурных характеристиках соединений на основе анализа профиля $K\beta_1$ -линии.

ИССЛЕДОВАНИЕ $K\beta$ -СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРЕМНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ

**А. П. Землянов, А. Т. Шуваев, В. В. Кривицкий,
М. В. Воронков**

1. Исследован $K\beta$ -спектр кремния в кислородных соединениях с различным способом соединения SiO_4 -тетраэдров. Обнаружена зависимость формы $K\beta$ -спектра от степени изолированности SiO_4 -тетраэдратов.

2. Исследован $K\beta$ -спектр кремния в ряде кремний-органических соединений с неравноценными связями: с силатра-нах и трифенилхлорсилане. Установлено наличие компонент спектра, отражающих существование химических связей Si с различными атомами.

3. Методом МО ЛКАО проведен приближенный расчет схемы уровней Si при наличии неравноценных связей. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными.

K-ПОЛОСЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В. П. Цветков, Н. Д. Савченко

В работе исследовалось поведение $K\beta_x$ -полосы кремния и фосфора в двойных и тройных соединениях: Mg_2Si , $CaSi_2$, $CaAl_2Si_2$, $CaMg_2Si_2$, $CeNi_2Si_2$, $CeCu_2Si_2$, Na_2HPO_4 . Полоса Si в $CuSi_2$ идентична с таковой в чистом кремнии, в то время как в Mg_2Si форма ее резко изменяется: исчезает длинноволновый максимум. Аналогичная картина наблюдается и у $K\beta_x$ Si в $CaMg_2Si_2$, в то время как в $CaAl_2Si_2$ форма $K\beta_x$ мало изменяется по сравнению с чистым кремнием. Такое поведение спектров нельзя связать с самопоглощением, которое наблюдается на коротковолновом хвосте. Изменения длинноволновой ветви полосы может быть вызвано только изменением химической связи при замене одних окружающих атомов на другие. Это наблюдается для $K\beta_x$ Si в соединениях $CeNi_2Si_2$ и $CeCu_2Si_2$.

Поведение $K\beta_x$ можно объяснить, используя схему молекулярных орбиталей.

Подтверждением хорошего согласия между формой рентгеновских полос и схемой МО являются модели МО для элементов III периода.

ЭМИССИОННЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ $K\beta$ -ПОЛОСЫ ФОСФОРА В НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОСФИДАХ ТИПА A^2V^5 и A^3V^5

**Э. П. Домашевская, Я. А. Угай,
О. Я. Гуков, В. Р. Пшестанчик**

На вакуумном рентгеновском спектрографе с фокусировкой по методу Иоганна первичным методом получены не опи-

саные в литературе эмиссионные $K\beta$ -полосы фосфора в полупроводниковых фосфидах типа $A^2B^5 - ZnP_2$ тетрагональной и моноклинной модификаций, Zn_3P_2 , CdP_2 , Cd_3P_2 ; типа $A^1B^5 - Cu_3P$, CuP_2 ; и AgP_2 , а также в соединениях SiP_2 и AsP . Кроме того, для сопоставления получены $K\beta$ -спектры в фосфидах типа $A^3B^5 - BP$, AlP , GaP , InP . В качестве фокусирующего кристалла-анализатора использовался монокристалл кремния, вырезанный параллельно плоскости (111), $d=3,12\text{\AA}$, что позволило предельно снизить значение обратной дисперсии в исследуемой области длин волн: $D=2$ эв/мм. Состояние вещества на аноде контролировалось с помощью рентгенографического и электронографического методов.

Полученные $K\beta$ -полосы фосфидов выявляют следующие закономерности в их структуре:

1) $K\beta$ -полосы фосфора в соединениях с элементами, принадлежащими одной группе периодической системы, имеют больше сходства, чем различий, то есть единообразны по своему строению.

2) $K\beta$ -полосы в соединениях фосфора с элементами, принадлежащими различным группам периодической системы (IA, IIA, IIIA) значительно отличаются друг от друга.

3) Распределение р-электронов, отражаемое с точностью до множителя вероятности структурой $K\beta$ -полосы, имеет самый сложный характер в соединениях фосфора с медью и серебром.

4) Величина расщепления р-состояний в фосфидах A^1P наибольшая, что связывается с наибольшей ионностью химической связи в соединениях этого типа, которая определялась нами по смещению $K\alpha$ -линий фосфора.

5) Полученные результаты подтверждает теоретический расчет зон Бассани и Йошимины методом ОПВ, которые рассматривают расщепление валентной полосы как следствие различия атомных номеров и размеров компонентов соединений, приводящего к большому антисимметричному члену в матричном элементе.

6) Высказывается предположение о влиянии на структуру $K\beta$ -полосы в соединения A^1P (коротковолновая часть полосы — $K\beta_x$) «перекрестных» переходов электронов из d-полосы меди и серебра, имеющей примесь р-состояний.

ИССЛЕДОВАНИЕ М-СПЕКТРОВ ДИСПРОЗИЯ В Dy_2O_3

В. Ф. Демехин, В. Н. Уваров

В настоящей работе проведено исследование зависимости $M\alpha$ - и $M\beta$ -эмиссии Dy в Dy_2O_3 от энергии электронов катодного пучка.

Полученные изменения в форме $M\alpha$ - и $M\beta$ -эмиссии при уменьшении энергии электронов катодного пучка объяснены уменьшением самопоглощения и исчезновением излучения кратканононизированных атомов, которые образуются в результате переходов типа

Полученные при малых напряжениях на аноде $M\alpha$ - и $M\beta$ -полосы имеют структуру: $M\alpha$ -полоса представляет двойную линию, а $M\beta$ -полоса имеет коротковолновый наплыв.

Показано, что наличие этой структуры не может быть вызвано самопоглощением и, по-видимому, полученные спектры являются «правильными».

При сопоставлении разности энергий $L\alpha_1$ - и $L\alpha_2$ -линий (ϵ_1) с разностью энергий $M\alpha$ - и $M\beta$ -полос (ϵ_2) обнаружено, что ϵ_1 больше ϵ_2 на 8,2 эв. Используя значения энергии $M\gamma$ уровня, ϵ_1 , и энергий $M\alpha$ - и $M\beta$ -полос, определены энергии 4f-электронов в Dy_2O_3 .

В результате получено, что 4f-электроны имеют два уровня, отстоящие на 8,2 эв, каждый из которых имеет мультиплетную структуру.

Аналогичный расчет показывает наличие двух уровней для 4f-электронов и у других элементов редкоземельной группы.

УЛЬТРАМЯГКИЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ГЕРМАНИЯ

В. А. Фомичев.

Получены $M_{II,III}$ -спектры эмиссии и поглощения германия. Обнаружены и идентифицированы три максимума в эмиссионном спектре: два из них отвечают переходам $M_{III} \rightarrow M_{IV,V}$ и $M_{II} \rightarrow M_{IV}$, а третий, как предполагается, является сателлитом. По первым линиям оценено спиндублетное расщепление M_{II} - и M_{III} -уровней Ge (3,6 эв). По M_{III} -краю поглощения Ge оценена ширина M_{III} -уровня (1,3 эв). Получен также $M_{II,III}$ -эмиссионный спектр Ge в GeO_2 ; наблюдается значительное смещение $M_{II,III}$ -полосы в высокоэнергетиче-

скую сторону и возрастание ее интенсивности при переходе от Ge к GeO₂.

Получены M_{IV,V}-спектры эмиссии и поглощения монокристаллического и аморфного германия, лежащие в области длин волн 350—800 Å. Вместе с K- и M_{II,III}-спектрами эти данные сопоставляются с кривой плотности состояний N (E).

K-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ И КАЛИЯ

В. П. Цветков, Г. П. Половина.

В работе проведено экспериментальное изучение тонкой структуры K-спектров поглощения обеих компонентов бромида меди и брома в бромиде калия.

Спектры поглощения меди и брома изучались на двойном кристаллспектрометре. K-спектры поглощения меди и брома в CuBr получены впервые.

Тонкая структура начальной области поглощения объясняется в рамках модели молекулярных орбиталей.

Из сопоставления K-спектров поглощения обеих компонентов галогенидов щелочных металлов и галогенида меди делается вывод о том, что в процессе поглощения рентгеновских лучей в молекуле переходы электрона, вырванного из K-уровня металла или галогена, происходят на возбужденные уровни молекулы, которые описываются молекулярными орбиталями, образованными волновыми функциями атомов обеих компонентов.

Молекула обладает единой системой возбужденных уровней.

В работе приводятся данные по энергиям связи щелочногаллоидных соединений и бромида меди и проводится сравнение этих величин с началом поглощения в ультрафиолете, а также с расстоянием между началом поглощения и последней линией испускания в K-серии. Из сопоставления этих данных делается вывод, что энергию связи можно определить не только по оптическим спектрам, но и путем измерений в рентгеновской области. Энергия связи для щелочногаллоидных соединений равна расстоянию от K_{β₅} металла до начала поглощения. Начало поглощения в K-спектре галогенидов нужно брать от первого пика, который наблюдается в K-спектре поглощения. Расстояние же от K_{β₅} до первой «белой» линии совпадает с началом собственного поглощения в ультрафиолете.

М_{II, III} — ЭМИССИОННЫЕ ПОЛОСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ I-го ПЕРИОДА

В. А. Фомичев, А. В. Руднев, С. А. Немнов.

На новом рентгеновском спектрометре РСЛ-1500 получены М_{II, III} — эмиссионные полосы переходных металлов I-го периода от Ti до Cu. Максимумы полос расположены в интервале длин волн от 170 до 400 Å; сами полосы исследованы в области вплоть до 1000 Å. Спектры возбуждались первичным методом. Детектор — вторично-электронный умножитель с фотокатодами Au и KCl. Полученные М_{II, III}-полосы металлов от Ti до Cu сопоставляются по ширине, форме и положению с K- и L_{II, III}-полосами этих элементов; обсуждаются возможные причины изменения ширины М_{II, III}-полос по сравнению с шириной L_{II, III}-полос.

В работе также приводятся известные в литературе М_{II, III} спектры поглощения металлов от Ti до Cu.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОНА ПРИ РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

А. Г. Ревенко, Б. Л. Сухоруков, А. Н. Смагунова.

Проведено изучение составляющих фона при рентгено-спектральном флуоресцентном анализе в области длин волн от 0,7 до 10 Å. Показано, что интенсивность фона складывается из рассеянного излучения первичного спектра отраженного кристаллом-анализатором в первом и втором порядках, диффузионно рассеянными на кристалле первичным и флуоресцентным рентгеновским излучением и самофлуоресценцией кристалла-анализатора. В зависимости от длины волны анализируемого излучения, химического состава анализируемого материала, напряжения на рентгеновской трубке и используемой аппаратуры преобладает та или иная составляющая фона.

Получена аналитическая зависимость интенсивности фона от химического состава пробы и напряжения на трубке.

Экспериментальная проверка полученного выражения проведена на пробах разнообразного химического состава при использовании кристаллов-анализаторов LiF, ADP, EDDT, кварца (1010). Существенного расхождения между теоретическими оценками и экспериментальными данными не обнаружено.

На основании выполненных исследований составляющих фона сделаны практические выводы по учету и уменьшению некоторых его составляющих.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ НИОБИЯ В МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВАХ АНАЛИЗИРУЕМОГО МАТЕРИАЛА.

**В. М. Маков, Г. В. Павлинский, В. И. Лебедь,
Н. Ф. Лосев.**

Большинство случаев рентгеноспектрального флуоресцентного анализа малых количеств материала связано с использованием его «ненасыщенных» слоев.

В работе рассмотрено изменение эффективной длины волны тормозного первичного излучения с толщиной ниобийсодержащего излучающего слоя и указаны предельные значения поверхностной плотности, при которых с заданной ошибкой можно использовать монохроматическое приближение зависимости интенсивности от концентрации. Оценена погрешность приближенного выражения для этой зависимости. Показано, что возможен количественный анализ ниобия при значительных колебаниях поглощающих характеристик материала. Указаны оптимальные положения ненасыщенного слоя относительно направлений первичного и флуоресцентного излучений.

Разработан способ препарирования прочных однородных ненасыщенных образцов. Оценена ошибка пробоподготовки. Рассмотрена зависимость контрастности от поверхностной плотности материалов.

Проведенные исследования позволили разработать методику определения содержаний ниобия в малых количествах материала. Методика опробована на естественном геологическом материале. Оценена воспроизводимость и правильность анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАССЕЙНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПО ОБРАТНОМУ β -РАССЕЙНИЮ.

**К. В. Анисович, Г. А. Дмитриева,
В. Б. Элькинц.**

Известно, что проведение анализа по методу «стандарта—фона» возможно при условии постоянства массового коэф-

коэффициента рассеяния для материала анализируемых проб, а также постоянства отношения коэффициента ослабления для первичного и для вторичного излучений. Для произвольных проб эти условия могут, вообще говоря, не выполняться. Как показано в работе (Анисович К. В., Дмитриева Г. А. «К вопросу о методе «стандарта—фона», Аппаратура и методы рентгеновского анализа, выпуск 7, 1970) при постоянстве отношения коэффициентов ослабления для первичного и вторичного излучений ошибка анализа определяется вариациями массового коэффициента рассеяния от пробы к пробе.

С целью снятия вырождения, обусловленного этими вариациями, предлагается определение массового коэффициента рассеяния рентгеновских лучей по обратному β -рассеянию. В качестве источника электронов использовался изотопный источник Rn^{147} . Регистрация рассеянных от исследуемых образцов электронов осуществлялась проточным пропорциональным счетчиком СРПП— Массовый коэффициент рассеяния рентгеновских лучей определялся по формуле

$$\sigma = aN - b$$

где «а» и «b» — постоянные величины, N — скорость счета, обусловленная регистрацией рассеянных электронов. Измеренные таким образом массовые коэффициенты рассеяния рентгеновских лучей для чистых элементов дали расхождение с истинными (табличными) значениями коэффициентов рассеяния 2—3% относительных для групп элементов, где атомный номер не изменяется более чем в два раза, и 8—14% для групп элементов с разбросом по атомному номеру более чем 4—5 раз. Было проведено определение массовых коэффициентов рассеяния для ряда проб сложного состава.

ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВО ФЛУОРЕСЦЕНТНОМ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ.

**К. В. Анисович, Г. А. Дмитриева,
И. М. Рогачев.**

Известно, что интенсивность аналитической линии I_i при отсутствии подвозбуждения в случае монохроматического первичного излучения является функцией трех величин: концентрации определяемого элемента C_i и двух коэффициентов ослабления для первичного и вторичного излучений μ_1 и μ_2 .

Для определения концентрации помимо интенсивности аналитической линии необходимо в общем случае еще два

уравнения. В качестве последних предлагается использовать отношение интенсивностей I_{φ_1} и I_{φ_2} при двух углах отбора флуоресценции φ_1 и φ_2 (способ впервые предложен А. В. Пивоваровым) и отношение интенсивности $I_{\text{пр}}$ излучения, прошедшего через пробу и интенсивности I_0 первичного излучения.

Для облегчения определения массового коэффициента ослабления первичного излучения в пробе предлагается преобразовать первичный спектр (тормозной спектр рентгеновской трубки) с помощью алюминиевого фильтра толщиной 0,5 мм.

Для определения концентрации получена формула:

$$C_i = \frac{\frac{1}{m} \ln \frac{J_0}{J_{\text{пр}}}}{K_1 \mu_1^i} \cdot \frac{\text{ctg } \varphi_2 - \text{ctg } \varphi_1}{\frac{\text{ctg } \varphi_2}{\gamma \varphi_1} - \frac{\text{ctg } \varphi_1}{\gamma \varphi_2}} \quad (1) \quad \text{где}$$

m — поверхностная плотность пробы;

K_1 — постоянный коэффициент;

μ_1^i — массовый коэффициент ослабления определяемого элемента при $\lambda = \lambda_i$.

Однако, экспериментальная проверка этой формулы показала хорошее соответствие результатов анализа с истинным значением концентрации только в случае отсутствия в наполнителе подвозбуждающих элементов, то есть тогда, когда (за редким исключением) между λ_2 и λ_1 нет скачков поглощения.

Но в этом случае задача может быть решена и без использования двойного наклона по формуле:

$$C_i = \frac{a_1 \gamma_i \frac{1}{m} \ln \frac{J_0}{J_{\text{пр}}}}{1 - a_2 \gamma_i} \quad (2),$$

где a_1 и a_2 — постоянные величины.

Была получена аналогичная формула с учетом подвозбуждения, куда помимо трех величин I_{φ_1} , I_{φ_2} и $I_0/I_{\text{пр}}$ входит еще интенсивность характеристической линии подвозбуждающего элемента.

Измерения показали (интенсивность аналитической линии в каждой серии проб за счет изменения наполнителя менялась в два—три раза при неизменной концентрации определяемого элемента), что для проб, в наполнителях которых нет подвозбуждающих элементов, ошибка анализа по фор-

муле (2) была не хуже 2% относительных, в то время как для проб. наполнители которых содержали подвозбуждающие элементы, по формуле, аналогичной формуле (1), но с учетом подвозбуждения она составила 8%.

Концентрации C_1 определялась на макете бескристалльного спектрометра. Источник первичного излучения УРС-5 ОМ (25 кв, $i = 4$ м А). Интенсивность флуоресценции измерялась «дифференциальным детектором», настроенным на $ZnK\alpha$ (Cu — фильтр, Ni — излучатель).

БЕСКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г. В. Закасовский, Р. И. Плотников.

Как известно, рентгенофлуоресцентное определение легких элементов связано с трудностями, обусловленными малым квантовым выходом их рентгеновской флуоресценции. Однако высокая светосила бескристалльного метода и возможность уменьшения расстояния между окном детектора и образцом до нескольких мм позволяют проводить определение элементов, начиная от кремния ($Z=14$) и выше, используя проточный пропорциональный счетчик и некоторые радионуклидные источники с пороговой чувствительностью 0,2—1% непосредственно в воздухе, что позволяет создать простой и портативный аппарат. С целью повышения чувствительности анализа легких элементов в СКБ РА были разработаны макеты рентгеновских трубок с тонким окном, рабочее напряжение которых составляло 4 кв и максимум энергии приходился на диапазон энергий 2,5—3 кэв. Такие трубки при анодной мощности порядка 0,5 вт обеспечивали скорость счета для элементов от Al до Cl порядка 5×10^3 — 5×10^4 имп/сек. и контрастность от 100 до 250. Даже для Mg скорость счета составляла 10^3 имп/сек при контрастности 30. Пороговая чувствительность анализа для элементов от Al до Cl составляла 0,01—0,03% при времени счета 100 сек.

Установка с низковольтной рентгеновской трубкой была использована для определения легких элементов в горных породах, рудах и некоторых полимерных материалах, причем, в случае присутствия элементов с близкими атомными номерами, избирательность анализа обеспечивалась селективными фильтрами. Точность анализа не уступала точности определения более тяжелых элементов с обычными радио-

изотопными источниками и составляла, в зависимости от концентрации определяемого элемента, 1—10% отн.

РАДИОИЗОТОПНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И РУД В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОГО ЗАЛЕГАНИЯ

**Г. В. Закасовский, Р. И. Плотников, Э. Е. Соскин,
Г. А. Спиридонов, А. П. Очкур, Г. А. Пшеничный,**

В 1966—1969 гг. в СКБ РА совместно с ВИРГ'ом был проведен комплекс исследований по разработке аппаратуры и методики радиоизотопного рентгенофлуоресцентного анализа горных пород и руд в условиях естественного залегания. Возбуждение рентгеновской флуоресценции определяемых элементов осуществлялось радиоизотопными источниками Fe^{55} , H^3/Zr , Cd^{109} , для детектирования использовались разработанные в СКБ РА отпаянные пропорциональные счетчики. Специальные датчики позволили существенно уменьшить влияние неровностей исследуемых поверхностей на результаты анализа.

Проведенные исследования показали возможность количественного определения широкого круга элементов с атомными номерами от 20 (кальций) и выше непосредственно на стенках горных выработок с пороговой чувствительностью 0,01—0,1%. Расхождение с результатами геологического опробования при этих измерениях не превышало расхождений между последовательными геологическими опробованиями. Были успешно опробованы также макеты датчиков для каротажа короткометражных скважин, анализа отбитой рудной массы на ленте транспортера и автомобильной съемки.

На основе проведенных исследований был разработан портативный рентгеновский спектрометр БРА-6, предназначенный для опробования стенок горных выработок, анализа кернов, образцов и порошковых проб горных пород и руд.

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРИ РЕНТГЕНОРАДИАЦИОННОЙ АБСОРБЦИОМЕТРИИ

А. Е. Игнатенко, А. Д. Кульков, А. С. Рудько

В работе обосновывается выбор оптимальных условий измерений в случае, когда

$$n_{\text{и. макс}} > n_{\text{а макс}},$$

где $n_{\text{и. макс}}$ — максимальное число квантов, которое с учетом геометрии эксперимента можно получить от источника излучения за единицу времени; $n_{\text{а макс}}$ — максимальное число квантов, которое с заданной погрешностью позволяет зарегистрировать за единицу времени применяемая аппаратура. Приведенное условие может выполняться при использовании достаточно интенсивного источника (например, рентгеновской трубки) и измерении числа квантов с помощью целого ряда детекторов (сцинтилляционных, полупроводниковых, пропорциональных, газоразрядных и других счетчиков).

Найдено, что в этом случае наименьшую погрешность измерений можно получить при косвенном определении числа квантов n_1 , падающих на ослабитель (исследуемый или эталонный образец) за единицу времени, и выполнении условий

$$n_1 = n_{\text{и макс}}, \quad \frac{n_1}{n_2} \geq \frac{n_{\text{и макс}}}{n_{\text{а макс}}}$$

где n_2 — число квантов, прошедших образец за единицу времени. При этом известное соотношение

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = 2$$

отвечает оптимальным условиям измерений, если одновременно выполняются вышеприведенные условия.

Приведены расчетные и экспериментальные данные, подтверждающие правильность способа нахождения оптимума.

РЕНТГЕНОВСКИЙ АБСОРБЦИОННЫЙ СПОСОБ АНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. Е. Игнатенко, А. Д. Кульков, А. С. Рудько

Как известно, низкая чувствительность и точность, получаемые при простых (без использования скачков поглощения) гамма-абсорбционных способах анализа многокомпонентных (более двух) смесей, препятствуют широкому распространению этих способов.

В результате проведенных исследований найдено, что, применяя довольно интенсивное излучение рентгеновской трубки, достаточно большое ослабление излучения и обоснованный выбор напряжений на трубке, в некоторых случа-

ях можно получить довольно высокую точность ($\pm 0,01\%$) определения концентраций элементов с малыми атомными номерами ($Z < 20$).

При экспериментальных исследованиях использовали трехкомпонентные растворы, содержащие NaOH ($0,01 \div 1,00\%$), NaCl ($0,01 \div 1,00\%$) и H_2O ($98,00 \div 99,08\%$). Измерения проводили при напряжении питания рентгеновской трубки 16 кв и 42 кв, времени одного замера, равном 100 сек, средней скорости счета порядка 10^4 имп/сек и $\mu\rho d \approx 10$, где μ — массовый коэффициент поглощения при соответствующей эффективной длине волны излучения, ρ и d — плотность и толщина ослабителя (исследуемой или эталонной пробы).

Абсолютная среднеквадратичная погрешность определения концентрации составила: для NaOH $0,05\%$, для NaCl — $0,02\%$. Погрешности, полученные при анализе трехкомпонентной смеси, более чем на порядок меньше погрешностей, получаемых при гамма-абсорбционных способах определения состава аналогичных смесей (1).

Л и т е р а т у р а .

1. Радиоизотопные и рентгеноспектральные методы. Под общей редакцией академика Н. Н. Шумиловского. М.-Л. «Энергия», 1965 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ ШЛАМОВ НА КВАНТОМЕТРЕ ФРК-1Б.

И. Д. Берхоер, В. Б. Шифрин,
А. З. Шехель, М. И. Сорин.

1. Интенсивность аналитической линии вторичного спектра анализируемого элемента в пробе представляет собой функцию многих факторов, часть из которых трудно либо невозможно учесть. Нахождение аналитического вида этой зависимости является фундаментальной проблемой, решение которой в значительной степени определяет перспективы и возможности анализа.

2. До настоящего времени рентгеноспектральный анализ на квантометре осуществлялся с помощью градуировочных графиков, выражающих зависимость интенсивности анализи-

руемого элемента от его процентного содержания в пробе. Проверка адекватности полученных зависимостей не проводилась.

3. Вторичное излучение отдельных элементов пробы может поглощаться другими элементами и в то же время может дополнительно возбуждать атомы определяемого элемента (эффект избирательного возбуждения). Отсюда следует ожидать в калибрационных уравнениях членов с произведениями неизвестных.

Рассматривая только этот нелинейный член и учитывая, что диапазон изменения процентного содержания анализируемых окислов для цементных сырьевых шламов значительно меньше их среднего значения, следует отметить, что фактически вместо произведения можно использовать сумму.

$$N(t) = \bar{N} + \dot{N}(t) = a x(t) y(t) = \\ = a[\bar{x} + \dot{x}(t)][\bar{y} + \dot{y}(t)] = a\bar{x}\bar{y} + a\bar{x}\dot{y}(t) + a\dot{y}\bar{x}(t) \quad (1)$$

где N — скорость счета в канале i -го элемента;

a — коэффициент пропорциональности;

x — процентное содержание определяемого элемента;

y — процентное содержание наполнителя.

Все переменные указаны в виде функций времени, средних значений, и центрированных функций времени.

4. Для цементного производства отброшенный член $\dot{x}(t)\dot{y}(t)$ не превышает 0,2% при диапазоне колебаний анализируемого окисла $\pm 2\%$. Учитывая, что в уравнениях математических моделей имеются линейные члены, фактическая ошибка за счет пренебрежения нелинейностью будет еще меньше. По данным, полученным путем активного эксперимента, на основании проведенного анализа были рассчитаны коэффициенты математических моделей типа «гиперплоскость».

5. Проведенные исследования показали, что при узком диапазоне колебаний процентного содержания анализируемых окислов в цементных сырьевых шламах с помощью рентгеновского квантометра ФРК-1Б модели типа «гиперплоскость» обеспечивают необходимую точность рентгеноспектрального анализа.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РУД И ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ МЫШЬЯКА.

И. Г. Демьяников, Л. А. Романова

Разработана методика рентгеноспектрального флуоресцентного анализа руд и продуктов обогащения на содержание мышьяка. В основу методики положен способ внешнего стандарта в сочетании со «стандартом-фона». В качестве внешних стандартов взяты промышленные пробы с химическими анализами, выполненными в параллелях.

Рассеянный фон измеряли на линии $Pd K_{\alpha 1,2}$ палладиевого анода рентгеновской трубки.

Исследование проводили на пятиканальном квантометре КРК-4, изготовленного в СКБ РА — в Ленинграде.

Источником питания рентгеновской трубки БХВ-7 Pd служил аппарат УРС-60 со стабилизацией анодного тока, рассчитанный на указанную рентгеновскую трубку.

Спектрометрические каналы изготовлены по методу Соллера с плоскими кристаллами фтористого лития.

Режим работы квантометра: 45 кв и 30 ма.

При исследовании сравнивали результаты анализа, полученные по способу внешнего стандарта, стандарта-фона и с результатами химико-аналитического анализа. В тех случаях, когда наблюдался разброс точек, характеризующих зависимость интенсивности флуоресцентного излучения от концентрации мышьяка по химическим данным, пробы возвращали на повторный химанализ.

В результате представилась возможность оценить отклонение данных анализа, полученных двумя способами рентгеноспектрального анализа от данных химического анализа. Если по способу внешнего стандарта средняя квадратичная ошибка составила 7,02%, то в сочетании со стандартом-фона она составила 3,51% относительных при сохранении экспрессности. В докладе приведены аналитические графики рассмотренных способов, характеризующие отклонение рентгеноспектрального анализа от химикоаналитического.

Для контроля применили комбинированный способ [2]. Находили аналитическую зависимость концентрации определяемого элемента в пробе от интенсивности аналитической линии мышьяка и интенсивности линии $Pd K_{\alpha 1,2}$, рассеянной пробой, по формуле:

$$C_x = \frac{CoCo' (P-1)}{pCo-Co'} \quad (1)$$

Здесь S_x — искомая концентрация мышьяка; S_o и S_o' — концентрации мышьяка, найденные из графиков, построенных по искусственно составленным бинарным стандартам. Для этого измеряли интенсивности аналитической линии и интенсивность рассеянной линии $PdK_{\alpha_{1,2}}$ анода рентгентрубки; константу «Р» находили из уравнения (1) по пробе с заранее известной концентрацией мышьяка.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИНТЕТИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ

З. Г. Фраткин, В. А. Коварский.

Для получения специальных сортов стекла с определенными характеристиками синтетическая двуокись кремния легируется различными соединениями.

Разработаны методы рентгеноспектрального флуоресцентного определения кадмия, молибдена, гафния, эрбия и европия в синтетической двуокиси кремния, легированной окислами указанных элементов. Анализ проводится на спектрометре ФРС-2 по способу внешнего стандарта с использованием амплитудной дискриминации.

Исследована возможность повышения чувствительности определения элементов, аналитические линии которых расположены в области 400—900 X, за счет повышения разрешающей способности прибора путем регистрации линий во втором порядке спектра. В таблице 1 приведены фоновые концентрации, полученные для ряда линий молибдена и кадмия в различных порядках.

Т а б л и ц а 1.

Аналитическая линия	С ф(%) 1 порядок	С ф(%) 2 порядок	Сф	
			1 пор.	2 пор.
$CdK\beta_1$	474.1X	0,25	0,15	1,7
$CdK\alpha_1$	533.9X	0,048	0,025	1,9
$CdK\alpha_2$	538.3X	0,087	0,052	1,7
$MoK\beta_1$	631.0X	0,055	0,030	1,8
$MoK\alpha_1$	707.8X	0,011	0,006	1,8
$MoK\alpha_2$	712.1X	0,019	0,012	1,6

Полученные данные показывают, что повышение разрешающей способности прибора, как и в оптическом спектральном анализе, может явиться существенным способом повы-

шения чувствительности рентгеноспектральных определений

Пределы обнаружения определяемых элементов, достигаемые при оптимальном времени регистрации, приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2.

Элемент	Аналитическая линия		С _{пр} (%)
Cd	K α_1	2 пор.	2,5·10 ⁻³
Mo	K α_1	2 пор.	6,7·10 ⁻⁴
Cr	L α_1	1 пор.	6,4·10 ⁻⁴
Cu	L β_2	1 пор.	4,9·10 ⁻³
Пг	L α_1	1 пор.	8,5·10 ⁻⁴

Результаты рентгеноспектральных определений хорошо согласуются с данными химического и оптического спектрального анализа.

Относительная средняя квадратичная ошибка составляет 2—5% в зависимости от определяемого элемента и интервала концентраций.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ СИЛИКАТНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК ПОРОШКОВЫХ ПРОБ

Г. И. Туров

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения окислов Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, K, P и S в горных породах из малых навесок вещества. Исследования проводились с навесками 20, 10 и 5 мг, для которых ошибка анализа, обусловленная неоднородностью исследуемых образцов, по предварительным расчетам, не превышает 2—4% относительных. Пробы наносились на поверхность полистиролового диска диаметром 36 мм и прессовались под давлением 300 кг/см². Для уменьшения влияния фона и облегчения визуального контроля за равномерным распределением пробы на поверхности брикета, анализируемые образцы предварительно разбавлялись угольным порошком в соотношении 1:1. Измерения производились на рентгеноспектрометре XZ—736 «Солартрон» (трубка с вольфрамовым анодом — 50 кв, 40 ма; кристаллы-анализаторы LiF, ЕДДТ и АДР). Условия измерения подобраны так, чтобы обеспечить наибольшую контрастность линий по отношению к фону. Для определения воспроизво-

димости метода, из 6 образцов горных пород было взято по несколько, параллельных навесок и произведен их анализ на содержание порообразующих компонентов. Вычисленная по полученным данным относительная среднеквадратичная ошибка определений составляет (при концентрации компонента $>1\%$ из навески 10 мг) от 0,7% для кремния до 4,5% для кальция, что меньше приводимых в литературе ошибок химического анализа. Кроме того, при работе с малыми навесками, благодаря распределению образца в сравнительно тонком слое (10 мг порошковой пробы крупностью — 300 меш на площади брикета 10 см²), существенно ослабляются эффекты поглощения и уменьшается влияние химического состава проб на результат анализа. Произведенный анализ образцов различных типов: гранита, гранодиорита, диабазы, мискита, перидотита и др. по единой серии стандартов показал хорошее совпадение результатов с паспортными данными ИГЕМ АН СССР порообразующих элементов этих проб. При использовании больших навесок ~ 500 мг (толстый слой) отклонения были в несколько раз выше. Предлагаемая методика особенно эффективна для анализа мономинеральных проб, фракций, выделяемых при изучении осадочных пород и др., когда трудно отобрать большую навеску вещества. Ее целесообразно применять также при анализе горных пород резко различающегося или неизвестного состава.

О ВЫБОРЕ ЭЛЕМЕНТА СРАВНЕНИЯ ПРИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ СПОСОБОМ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

А. В. Пивоваров, В. Е. Мамаев, И. А. Рубанов.

При анализе материалов способом внутреннего стандарта неодинаковость поглощения пробой сравниваемых флуоресцентных линий, различное поглощение первичного излучения атомами определяемого и сравниваемого элементов, действие эффектов дополнительного возбуждения приводят к изменению коэффициентов интенсивности от состава анализируемых проб. В работе Зав. лаб., 34, № 12, 1457 (1968) было исследовано изменение коэффициента интенсивности от совместного влияния двух последних факторов. Нами на примере определения тантала рассмотрено влияние первого фактора. Показано, что на изменение коэффициента интенсивности в способе внутреннего стандарта более существенное влияние оказывает не относительная удаленность срав-

нимаемых аналитических линий, а различие в поглощении первичного излучения атомами элементов, которым принадлежат эти линии, и эффекты дополнительного возбуждения.

Рекомендуется при способе внутреннего стандарта выбирать по возможности элемент сравнения таким, чтобы он своим спектром не возбуждал определяемый и, в свою очередь, спектром последнего не возбуждался сам. Количество введенного элемента сравнения при этом не имеет существенного значения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Mo В ТЕХНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ НА РЕНТГЕНОВСКОМ СПЕКТРОМЕТРЕ ФИЛИПС РW-1220

П. А. Верховодов.

Методика определения основана на измерении x -отношения интенсивности характеристического излучения $MoK\alpha$ к интенсивности фона, измеренного на длине волны $0,8 \text{ \AA}$. Область определяемых концентраций от 0,01 до 10 г/л. Почти во всей области соотношение между C -концентрацией Mo и отношением x нелинейно. Концентрация C является членом второй степени переменной x . Коэффициенты многочлена определялись по стандартным растворам и по технологическим растворам, проанализированным химическим методом анализа.

При изменении высокого напряжения на рентгеновской трубке от 40 до 100 кв отношение интенсивности линии к интенсивности фона на ней возрастает в 1,4 раза. Одновременно существенно увеличивается кривизна графика $C=f(x)$. Установлено, что отношение x существенно зависит от объема анализируемого раствора, залитого в кювету спектрометра. Особенно сильно такая зависимость сказывается при напряжении 100 кв.

Интенсивность фона на линии $MoK\alpha$ определялась расчетным путем по величине интенсивности фона, измеренного на длине волны $0,8 \text{ \AA}$. Пересчетный коэффициент зависит от химического состава раствора и изменяется со временем.

Проведены теоретические расчеты интенсивности фона и интенсивности характеристического излучения $MoK\alpha$. В результате чего объяснены экспериментальные данные, описанные выше. Внутрिलाбораторная воспроизводимость резуль-

татов анализа характеризуется относительной среднеквадратичной ошибкой равной 2%. Расхождение между результатами химического и рентгеноспектрального методов анализа находится в пределах точности этих методов.

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В НЕОДНОРОДНЫХ ОБРАЗЦАХ НЕОДНОРОДНЫМ ПЕРВИЧНЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В. В. Друзь, М. А. Влохин.

Известные общие формулы для интенсивности флуоресценции получены в предположении пространственной гомогенности образца и постоянной по сечению пучка интенсивности первичного излучения. При этом изучены случаи, которые сводятся к рассмотрению одной плоскости, содержащей первичный и флуоресцентный луч. Такие предположения часто далеки от реальных геометрических условий возбуждения флуоресценции.

Учет реальной геометрии при вычислении интенсивности флуоресцентной линии i элемента j приводит к объемному интегралу

$$\iiint_V C_j(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \mathcal{J}(\lambda, x \sin \varphi, y) \exp\left(-\int_{(l)} \mu(\lambda, \vec{r}) dl - \int_{(l_i)} \mu(\lambda, \vec{r}) dl_i\right) dV$$

где декартова система координат XYZ выбрана так, что плоскость XZ параллельна плоскостям, содержащим первичный и флуоресцентный луч; \vec{r} — радиус — вектор точек (x, y, z) внутри излучающего объема V ; пространственное распределение спектральной интенсивности первичного пучка и яркости различных точек излучающей поверхности сведены к плоскому полю $I(\lambda, x, y)$, плоскость которого содержит ось Y и составляет угол φ с плоскостью XY; C_j, ρ и μ — соответственно концентрация элемента j , плотность и линейный коэффициент ослабления, определенные в каждой точке объема V ; интегрирование под знаком экспоненты ведется вдоль путей l (\vec{r}) и l_i (\vec{r}) соответственно первичного и вторичного луча в поглощающей среде.

Приведенный тройной интеграл позволил учесть влияния на интенсивность флуоресценции формы излучающей поверхности образца и негомогенности первичного пучка или самого

образца, а также указать условия, при которых этими влияниями можно пренебречь.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОБЪЕМОВ

В. В. Друзь, М. А. Блохин, Т. Г. Аппель.

При рассмотрении флуоресцентных образцов с ограниченными размерами поверхности возникает особый тип ненасыщенности излучающего объема. При достаточной толщине образца он не связан с этой толщиной и объясняется уменьшением с глубиной площади излучающих слоев и экранированием точек образца, которые могли бы внести существенный вклад в общую интенсивность флуоресцентного излучения. Последняя в этом случае зависит не только от массового коэффициента ослабления образца, но и от его линейного коэффициента (плотности).

Такой тип ненасыщенности может иметь место при рентгеновском флуоресцентном анализе суспензий (пульп), технологических растворов и т. д., а также твердых материалов, когда сравнительно жесткая флуоресцентная линия возбуждается в легком наполнителе. В предположении отсутствия мешающих элементов нами получена следующая функциональная зависимость интенсивности I_{A1} флуоресцентной линии i определяемого элемента A от ненасыщенного излучающего объема: $I_{A1} = f(\omega_A, \mu(\lambda_s))$, где ω_A — параметр, пропорциональный искомой весовой концентрации C_A элемента A и обратно пропорциональной массовому коэффициенту ослабления $\mu_m(\lambda_s)$ пробы для произвольно выбранной длины волны λ_s ($\omega_A = C_A \mu_m(\lambda_s)$); $\mu(\lambda_s)$ — линейный коэффициент ослабления пробы для той же длины волны λ_s .

Приведенная зависимость справедлива при любой форме контура излучающей поверхности и любом спектральном распределении первичного излучения.

Исходя из вида полученной зависимости, предлагается следующая методика проведения анализа:

а) по эталонным образцам строятся аналитические графики $I_{A1} = f(\omega_A, \mu(\lambda_s) = \text{const})$ при различных постоянных значениях линейного коэффициента ослабления;

б) для неизвестной пробы измеряется линейный $\mu(\lambda_s)$ и массовый $\mu_m(\lambda_s)$ коэффициенты, или один из них и плотность ρ пробы. При анализе твердых веществ удобнее изме-

рять оба коэффициента, при анализе жидкостей — линейный коэффициент и плотность;

в) измеряется интенсивность I_{A1} аналитической линии определяемого элемента;

г) используя значения I_{A1} и $\mu(\lambda_s)$, по аналитическому графику определяется параметр ω_A ;

д) искомая концентрация определяется по формуле:

$$C_A = \omega_A \mu_m(\lambda_s) = \omega_A \mu(\lambda_s) / \rho$$

Предложенный способ пригоден для анализа слабопоглощающих материалов с переменным наполнителем неизвестного состава.

Метод проверен на искусственных растворах, содержащих определенный элемент Sr и в качестве наполнителя элементы K, Cl и воду в различных соотношениях. Ошибка определения концентрацией составила в среднем 3,6% отн.

КРИТЕРИИ НАСЫЩЕННОСТИ ОБРАЗЦОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

В. В. Друзь, М. А. Блохин.

Рассматриваются гомогенные образцы с равномерным распределением концентрации исследуемого элемента в излучающем объеме и гетерогенные полидисперсные образцы с одной дисперсной фазой в непоглощающей среде. Для таких образцов вычислена степень ненасыщенности (в рентгеновском смысле), связанная как с клинообразностью излучающего объема, так и с малостью его толщины.

При этом форма контура, который ограничивает излучающую поверхность образца, предполагается произвольный (в отличие от случая прямоугольной формы, рассмотренного Н. Ф. Лосевым). Исследованы случаи равномерного и неравномерного распределения интенсивности по сечению первичного возбуждающего пучка.

Полученные критерии более точно, чем существующие, отражают реальную степень приближения вторичных образцов к насыщенному типу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОРОТКОВОЛНОВЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ С ФОКУСИРОВКОЙ ПО КОШУА

С. С. Ленин, И. В. Сериков.

Приводятся результаты работ по снижению порога чувствительности путем выбора геометрии и условий измерений, возбуждающего излучения, кристалла-анализатора и детектора. Эксперименты проводились на приборах ФРС-2, ФРА-1М и ФРА-4. Заменой рентгеновской трубки на трубку с характеристическим излучением, близким к порогу возбуждения определяемого элемента, порог чувствительности для целого ряда элементов существенно снижается. Переходом от «параллельной» геометрии рентгено-оптической схемы прибора ФРА-1М к «перпендикулярной» в приборе ФРА-4 за счет частичного подавления поляризованного рассеянного излучения порог чувствительности снизился примерно вдвое. Большого повышения контрастности (за счет избирательного снижения фона) и соответственно снижения порога чувствительности удалось добиться путем установки фильтров между окошком рентгеновской трубки и пробой. Правильным выбором кристалла-анализатора (кварц $(10\bar{1}1)$), фтористый литий (200), его толщины и радиуса изгиба можно добиться значительного снижения порога чувствительности по сравнению с результатами, получаемыми со стандартным кристаллом кварца $(10\bar{1}0)$. Показана возможность снижения порога чувствительности за счет увеличения размеров сцинтилляционного детектора и использования в коротковолновой области спектра пропорциональных счетчиков. Наилучшие достигнутые значения порога чувствительности при измерении в толстых слоях порядка $10^{-5}\%$.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
И. Б. Боровский, В. И. Матыскин, В. И. Нефедов. О некоторых особенностях рентгеновских спектров испускания атомов в монокристаллах	3
М. А. Блохин и А. И. Платков. Уровни энергии состояний двукратной ионизации атомов для чистых элементов	4
Н. Ф. Лосев, В. П. Афонин, Г. В. Павлинский, А. Н. Межевич, В. М. Маков, А. Г. Ревенко, А. М. Харченко. Макет четырехканального квантометра для силикатного анализа	4
Р. А. Двинова, С. М. Барский, Н. И. Комяк, А. Н. Межевич, В. И. Шаензон. Рентгеновский квантометр для силикатного анализа	5
В. Р. Альперович, Д. А. Гоганов, А. Н. Жуковский, Н. И. Комяк, И. Г. Хорошев. Новые детекторы рентгеновского излучения, разработанные в СКБ РА	6
Д. А. Гоганов, А. Н. Жуковский, Н. И. Комяк, Н. И. Плотников. Применение радиационных германиевых детекторов в бескристалльном рентгеноспектральном анализе	7
С. А. Балдин, Б. Г. Егиазаров, Л. М. Иоаннесянц, Ю. П. Сельдяков. Использование ППД в рентгеновском элементном анализе	8
К. В. Анисович, Н. И. Комяк, В. Р. Альперович, Д. А. Гоганов. Дифференциальный детектор на основе сцинтилляционных, гейгеровских и пропорциональных счетчиков и его некоторые применения	10
А. Н. Гусатинский, С. А. Немнонов. Рентгеноспектральное исследование структуры энергетических полос соединений фосфора с разным типом химических связей	11
П. П. Киричок, В. Ф. Белов, Г. С. Подвальных, В. В. Войтквив, В. П. Бибики. Рентгеновские и γ -резонансные спектры никель-хромовых ферритов со структурой шпинели и химических соединений	12

	Стр.
Л. Г. Кустовский, П. П. Киричок, Г. С. Подвальных, П. П. Зарин, Г. М. Рябова. Изучение ферритов с содержанием индия и скандия методом рентгеновской спектроскопии	13
Г. С. Подвальных, П. П. Киричок, Д. Е. Бондарев. Рентгеноспектральное изучение электронной структуры ионов железа и скандия в скандий-содержащем магнетите	14
П. П. Киричок, Г. С. Подвальных, Л. М. Летюк, Н. В. Кобря, В. Я. Гармаш. Рентгеноспектральное изучение электронной структуры ионов железа и марганца в Mg—Mn ферритах нестехиометрического состава	15
Д. Е. Бондарев, П. П. Киричок, И. Г. Зиновьева, Г. С. Подвальных. Влияние электронной структуры ионов Mn и Fe на физические свойства литий-марганцевых ферритов	16
П. П. Киричок, В. Ф. Белов, Г. С. Подвальных, О. Р. Боровская, Л. Г. Кустовский. Рентгеноспектральное и мессбауэровское исследование магневых и марганцевых ферритов	16
Э. З. Курмаев, В. П. Белаш, С. А. Немнонов, И. А. Брытов, Н. С. Воробьева. Рентгеноспектральное исследование сплавов системы V—Ga	17
Р. В. Ведринский, Ю. Рихтер, В. В. Кривицкий, В. П. Саченко. Влияние многоэлектронных эффектов на форму $K_{\alpha 1,2}$ -линий переходных элементов	18
Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов. Фотоионизационное поглощение атомов в многоатомных молекулах в области ультрамягкого рентгеновского излучения	18
Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский, В. М. Бертенёв, В. В. Мурахтанов. Исследование электронной структуры простейших газовых молекул	19
Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов. Рентгеновские спектры фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов в области ультрамягкого рентгеновского излучения	20
В. В. Мурахтанов, Т. И. Гужавина, А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов. Расчет абсолютных энергий рентгеновских переходов в молекуле HCl	20
В. И. Барановский, М. С. Нахмансон. Полуколичественный подход к интерпретации молекулярных рентгеновских спектров поглощения	21
В. Ф. Демехин, Е. И. Федоров. Коротковолновые сателлиты KL_{II} , ML_{III} -линии для элементов с $10 < z < 30$	22
Ю. П. Бетин, И. А. Крампит, Ф. М. Липкин. Некоторые способы бездисперсионного рентгеноспектрального анализа свинцово-цинковых руд	22

Б. А. Стулов. Получение формул интенсивности рентгеновской флуоресценции и рассеянного излучения при пульповидном состоянии вторичных излучателей	24
Б. Н. Васичев, Г. М. Мурашко. Вопросы чувствительности бездисперсионного анализа	25
А. Г. Хиславский, Л. А. Вольф. Бескристалльный рентгенофлуоресцентный анализ легких элементов в полимерных материалах	27
В. И. Карманов. Рентгеноспектральный анализ с одним эталоном и корректировкой интенсивности на ЭВМ	29
Ю. Г. Лаврентьев, В. П. Афонин, Г. В. Бердичевский, Н. А. Чернецкая, Л. Н. Поспелова. Система программ для расчета концентраций при рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных образцов	30
Ю. П. Бетин, У. И. Котик, М. И. Позина, А. В. Савин. Определение суммарной концентрации РЗЭ в растворах методом рентгеновской абсорбциометрии	31
А. П. Никольский, Н. В. Тронева. К вопросу об определении чувствительности рентгеноспектрального анализа	31
М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин, М. М. Омаров, Е. К. Логвинов. Об интерпретации рентгеновских L-спектров родия и палладия	34
А. И. Козленков. Расчет тонкой структуры K и L-спектров поглощения металлического кадмия	34
В. П. Саченко, Ю. Рихтер, В. В. Кривицкий. Сателлиты K α и L α -ионизации	35
В. В. Кривицкий, В. П. Саченко, Н. Н. Харабаев. Исследование зонной структуры полупроводниковых кристаллов IV-й группы (C, Si, Ge, Sn) с помощью модифицированного метода ППВ	35
К. М. Колобова, С. А. Немнонов, Ф. А. Сидоренко. Исследование дисилицидов Fe, Co, Ni в их взаимных твердых растворах по рентгеновским K-спектрам переходных элементов	36
А. В. Николаев, Э. А. Гальцова, Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский, В. В. Мурахтанов, Т. И. Гужавина. Рентгеновские спектры и строение фосфор- и серосодержащих экстрагентов	36
О. Б. Соколов, Ю. А. Бабанов. К теории спектров поглощения мягких рентгеновских лучей в металлах. 1. Одноэлектронное приближение	37
Н. С. Слабковский, Р. И. Крипякевич, Б. Н. Яцик. Тонкая структура эмиссионных полос некоторых переходных металлов после пластической деформации	37

А. А. Лисенко, А. А. Остоухов. О сходимости метода ППВ и его чувствительности к величине параметров теории	38
М. А. Блохин, Т. М. Конарева, Ш. И. Дуймакаев, В. Т. Белов. Исследование зависимости относительного вклада «чистого» эффекта избирательного возбуждения от интенсивности мешающего элемента	38
Ш. И. Дуймакаев, М. А. Блохин, В. И. Карманов, А. И. Шмытов, А. Я. Шполянский. Снятие вырождения в рентгеновском флуоресцентном анализе с использованием интенсивности линии элемента добавки (при отсутствии избирательного возбуждения)	39
В. П. Афонин, С. Ф. Жидиченко, Н. Ф. Лосев. Расчет интенсивности рентгеновского спектра, возбужденного пучком протонов	40
А. Г. Ревенко, Г. В. Павлинский, В. М. Маков, Н. Ф. Лосев. Исследование и разработка нового варианта способа калибровки рентгеноспектрального флуоресцентного анализа	41
Т. Н. Гуничева, Г. В. Павлинский, Н. Ф. Лосев, Л. Пискунова, В. Трифанов. Опыт рентгеноспектрального определения основных пороодообразующих элементов в различных горных породах	41
Л. И. Полежаева. Методика рентгеноспектрального определения микрокомпонентов в силикатных породах	42
В. И. Рыдник. Новый метод определения массовых коэффициентов поглощения рентгеновских лучей	44
А. З. Меньшиков, Э. З. Курмаев, Е. Е. Юрчиков. Рентгеновские, оптические и γ -резонансные спектры инварных сплавов на основе железа	45
В. Г. Зырянов, С. А. Немнонов. Рентгеновские эмиссионные спектры цинка в металле, окисле и твердом растворе $Ag-Zn$	45
М. Ф. Сорокина, С. А. Немнонов, В. Г. Зырянов. Рентгеноспектральное исследование сплавов палладия с медью, серебром и золотом	46
Е. А. Жураковский, В. П. Дзегановский, А. А. Чертков, Л. Н. Осинская. Энергетические полосы титана и ванадия в их гидридах и дейтеридах	46
В. П. Дзегановский. Некоторые новые данные о характере межатомного взаимодействия в соединениях ванадия переменного состава	47
Т. Н. Бондаренко, В. П. Дзегановский, Е. А. Жураковский, И. Н. Францевич. Рентгеноспектральные данные о строении валентной полосы соединений ванадия типа V_3X	49

И. В. Кавич, В. Г. Синюшко, А. Г. Миколайчук, Я. Н. Синицкий. Рентгеноспектральное исследование соединений Fe_3Me	50
Я. И. Дутчак, В. Г. Синюшко, И. В. Кавич. Об электронном строении сплавов систем $Fe-Ge$ и $Fe-Zr$	50
В. И. Соколенко. Рентгеновские эмиссионные спектры легированного кремния	51
А. И. Соколенко, Л. И. Резник, И. Б. Старый. Рентгеноспектральное исследование вакуумных конденсатов $Si-Cr$	52
В. Д. Добровольский, А. В. Коваль, С. М. Каральник. К-спектры поглощения железа, никеля и хрома в некоторых их сплавах характерных составов	54
Г. И. Илькив, И. В. Кавич. Рентгеновские спектры и электрофизические свойства соединений $TiSi$ и $TiGe$	54
Т. А. Куприянова, С. А. Дицман. Использование зависимости интенсивности линий от ускоряющего напряжения для определения концентрации при анализе по первичным спектрам	55
И. В. Сорокин, В. А. Богданов. Определение концентрации элементов в растворах рентгеноспектральным методом	56
И. С. Смирнова, В. Г. Дубинин, Б. М. Масленников. О варианте учета эффектов поглощения методом разбавления образца	57
А. П. Косинов, Г. И. Рехколайнен. Определение массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения в длинноволновой области спектра ($1,7-2,7 \text{ \AA}$)	59
Г. И. Рехколайнен, Л. А. Россоха. Способ рентгеноспектрального флуоресцентного анализа растворов с учетом поглощающих свойств проб (вариант способа разбавления)	61
Г. И. Рехколайнен. Способ рентгеноспектрального флуоресцентного анализа по внешнему стандарту с учетом поглощения первичного излучения и аналитической линии	63
А. В. Пивоваров, И. А. Рубанов. Учет абсорбционных характеристик проб методом двусторонней регистрации рентгеновской флуоресценции	65
О. Н. Яворский, В. И. Кирейцев. Абсолютный рентгеноспектральный анализ химических элементов-примесей в породах, рудах и минералах	66
М. А. Блохин, И. Я. Никифоров. Вакуумный двукристалльный рентгеновский спектрометр	67
Ю. Н. Нарбутт. Высокодисперсионная рентгеноспектральная установка	67

	Стр.
В. И. Андрюшин, Я. Е. Генкин, Н. П. Мурахвер. Низкотемпературный рентгеновский спектрограф	68
Ф. О. Эйрамиджан, П. А. Безирганян. Рентгеновский интерферометр и его чувствительность	69
Е. П. Денисов, М. А. Румш, И. А. Петров, С. Я. Явор. Электронный призмный электростатический спектрометр высокого разрешения для ЭСХА-метода	70
Ю. М. Чернобережский, А. И. Янклович, Т. А. Кузьмина, Р. А. Суйканен, С. А. Топорков, А. М. Соловьев. Получение анализаторов ультрамягкого рентгеновского спектра и исследование свойств монослоев стеариновой кислоты с целью выбора оптимальных условий получения анализаторов	70
И. Я. Никифоров, А. И. Таранухина. Исследование рентгеноспектральных характеристик монокристаллов кварца	71
З. Ф. Смирнова, Н. Б. Гусева, Л. В. Волкова, А. И. Спичкин, Ю. Г. Мясников, И. В. Кроль. Отражающая способность кристаллов-анализаторов на излучение $\text{CuK}\alpha$	71
А. Е. Егоров, В. П. Афонин, Н. Ф. Лосев, В. Н. Королук, А. М. Харченко. Исследование отражающей способности кристаллов-анализаторов в спектрометрах с фокусировкой по Соллеру	72
С. С. Ленин, И. В. Сериков, А. Н. Межевич, А. И. Спичкин. Исследование кристаллов-анализаторов для коротковолновых спектрометров с фокусировкой по Кошуа	73
Ю. К. Иоффе, Г. М. Николаенко, Г. Д. Соболевская. Рентгеновская трубка для спектрального анализа легких элементов	74
Ю. К. Иоффе, Г. М. Николаенко, Г. Д. Соболевская, Ю. П. Храбров. Сравнительное дозиметрическое обследование трубок для спектрального анализа	74
С. С. Ленин, Г. М. Николаенко, И. В. Сериков, Г. Д. Соболевская, Н. Ф. Шмидова. О выборе рентгеновских трубок для коротковолновых спектрометров	74
А. М. Харченко, В. П. Афонин, Н. Ф. Лосев. Выбор первичного излучения при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе по L-спектрам	75
Т. Д. Александрук, Т. Н. Хлопина, Д. М. Шварц. Рентгеноспектральный метод полного анализа шлаков никелево-кобальтового производства в широком интервале концентраций	76

- Б. И. Верховский, Е. П. Грязнов, Л. П. Дасаев, И.-А. М. Лихтеров, Ю. Н. Москвин, Е. Я. Овчаренко, Н. М. Пронин, А. А. Седов, В. А. Сотников, Л. Г. Филоенко, В. Н. Хапилин. Система автоматического централизованного контроля элементного состава непосредственно в потоке пульпы 78
- Л. П. Архипова, Н. С. Горбулева, Л. К. Юкса. Промышленные испытания рентгеноспектрального метода в железорудном производстве 80
- К. И. Горохов, Л. К. Юкса. Особенности влияния состава наполнителя при рентгенофлуоресцентном анализе руд на железо 81
- К. И. Горохов, Л. К. Юкса. Влияние неровностей поверхности при рентгенофлуоресцентном анализе руд в потоке 83
- В. А. Забавников, П. А. Сахарников, Е. Ф. Королев, Л. Р. Окунев, М. А. Влохин, Ш. И. Дуймакаев, А. П. Никольский, И. З. Белицкий, И. Я. Евланов, Л. В. Завельев, Е. П. Лунькова, А. Н. Межевич, Н. В. Буянов, Н. П. Сухова. Об опыте использования 10-канального рентгеновского квантометра модели РК-5975 на заводе «Электросталь» 85
- А. Н. Смагунова, В. Г. Обольянинова, Г. В. Павлинский, Н. Ф. Лосев. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ способом внутреннего стандарта 86
- В. В. Немошкаленко, В. П. Кривицкий, Л. И. Николаев. Эмиссионные М-спектры рутения и родия 87
- Л. М. Ватсон, В. В. Немошкаленко, К. С. Капур, В. В. Горский, В. П. Кривицкий. Электронная структура атомов алюминия в его сплавах с переходными металлами 88
- А. С. Сулейманов, С. М. Гусейнзаде. Рентгеноспектральное исследование катионов хрома в цеолитах типа А и X 88
- В. В. Немошкаленко, М. А. Миндлина, А. П. Несеюк. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры системы сплавов Pd—Cu 89
- А. С. Сулейманов, С. М. Гусейнзаде. Определение валентности хрома в катализаторах по спектрам К-края поглощения 89
- И. Н. Францевич, Е. А. Жураковский, И. Н. Василенко. Спектры легких атомов в карбидах, нитридах и боридах переходных металлов и некоторые общие закономерности их электронного строения 90
- Е. П. Савинов, В. Н. Щемелев. Некоторые особенности применения спектральной зависимости рентгеновского фотоэффекта при излучении спектров поглощения 91

	Стр.
В. Н. Щемелев, М. В. Круглов. Фотоэмиссия из совершенных монокристаллов в условиях динамической интерференции рентгеновских лучей	91
Е. П. Савинов, В. Н. Щемелев. Статистика рентгеновской фотоэмиссии	92
Л. Г. Елисеенко, Л. В. Воротнева. Об одной из возможных причин различия рентгеновских фотоэлектрических спектров и спектров поглощения металлов	93
А. В. Иванов, А. М. Тютиков. О возможности использования данных об энергетических уровнях вещества и его рентгеновских спектрах для объяснения тонкой структуры вторичной электронной эмиссии	94
В. В. Петрович, О. И. Сумбаев, Ю. П. Смирнов, Л. Н. Кондурова, В. С. Зыков, А. И. Грушко, А. И. Егоров. Химические смещения рентгеновских $K_{\alpha 1,2}$, $K\beta_{1,3}$ и $K\beta_{2,4}$ -линий в тяжелых ($32 < Z < 74$) атомах, обусловленные s, p, d или f-валентными электронами	95
К. И. Нарбутт, И. С. Смирнова. К-спектры железа, входящего в состав минералов и некоторых химических соединений	96
А. Т. Шуваев, В. В. Кривицкий, А. П. Землянов. Влияние симметрии окружения излучающего атома на положение и форму $K\alpha$ -линий рентгеновского спектра	96
Л. Л. Макаров, Н. П. Ромашева, Ю. Ф. Батраков, М. К. Давыдова, В. С. Дейнов. Химические сдвиги в рентгеновских $K_{\alpha 1}$ -линиях гидратированных ионов и некоторых соединений	97
М. Джумалиев, В. Ф. Волков, А. Т. Шуваев. Влияние изменений валентности на характеристики $K_{\alpha 1,2}$ -линий марганца	98
Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский, В. В. Мурахтанов, Т. И. Гужавина. Определение эффективных зарядов атомов в объеме и связь их с зарядом в рамках метода МО	99
И. П. Лапутина. Эффективные заряды атомов алюминия в минералах и исследование полуширины линий $AlK_{\alpha 1,2}$	99
А. В. Коваль, С. М. Каральник, М. В. Артеменко, П. Б. Михельсон, М. Е. Цимблер, С. М. Цимблер, Г. И. Кальная, П. А. Супруненко. Рентгеноспектральное изучение эффективной зарядности ионов металлов в ряде новых химических комплексов	100
И. А. Овсянникова. Эффективные заряды и смещение рентгеновских спектров	100

	Стр.
А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов, С. В. Ларионов, А. В. Беляев, Б. Ю. Хельмер. Исследование электронной структуры SCN-группы в родано-комплексах	101
И. Б. Боровский, А. И. Козленков, А. Е. Миркин. Метод отражательных фильтров. Теория и некоторые вопросы методики анализа легких элементов	101
Н. П. Ильин, А. Е. Киракосян, О. П. Федоров. Использование рассеянных электронов для количественного микроанализа вещества	102
Г. В. Закасовский, Р. И. Плотников, Э. Е. Соскин, В. А. Филиппов. Портативные рентгеновские спектрометры БРА-7 и БРА-8 для анализа промышленных материалов	102
И. Г. Демьяников, Ю. А. Ильюкевич, В. И. Столин, В. И. Шаензон, Х. Ш. Каплунович. Пятиканальный флуоресцентный квантометр ФРК-6 для анализа комплексных руд и продуктов обогащения в состоянии порошков и кеков	103
И. Г. Демьяников, Ю. А. Ильюкевич, В. И. Столин, Д. С. Гиршин. Флуоресцентный рентгеновский анализатор растворов на содержание меди и рения ФРА-5	105
В. К. Назаров, В. М. Проценко, А. П. Никольский, И. З. Белицкий, А. Д. Муратов, В. П. Николаев, И. Я. Евланов, Л. В. Завельев. Пятиканальный рентгеновский квантометр на легкие элементы с системой возбуждения спектров электронным ударом	106
А. В. Иванов, А. М. Соловьев, Л. Д. Тимакова, С. А. Топорков. Выбор оптимального варианта спектрометра с дифракционной решеткой для микроанализа на элементы от кислорода до лития	107
А. В. Бахтиаров. Определение оптимальных размеров деталей рентгенооптической схемы в узкофокусных спектрометрах по Иоганну	107
Б. А. Малюков, Ю. М. Украинский. Определение кристаллографической полярности монокристаллов при помощи рентгеновского флуоресцентного спектрометра	108
В. М. Андреевский, А. М. Жердев, А. И. Черепанов. Рентгеноспектральный анализ частиц неметаллических включений, экстрагированных угольными репликами	109
В. Е. Королев, Б. А. Малюков. Применение метода Киссига для измерения толщины тонких пленок	110
Г. В. Бондаренко, Л. Б. Иванова. Абсолютный рентгеноспектральный метод определения поверхностной плотности (толщины) тонких пленок	110
	149

	Стр.
И. З. Вандер, В. Э. Герлинг. Перспективы применения альфа-возбуждения в бескристалльном рентгеноспектральном анализе	112
В. И. Нефедов, К. И. Нарбутт. Электронное строение K_2PdCl_6 , K_2PdCl_4 по рентгеноспектральным данным	112
Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский, В. В. Мурахтанов. Рентгеновские спектры и связь с параметрами молекулярных орбит	113
В. И. Нефедов, М. А. Порай-Кошиц. Использование $K\beta_5$ -линии переходных металлов для анализа электронного строения и геометрической структуры комплексных соединений	113
Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский, Л. И. Чернявский, Е. С. Глушкин, Г. К. Парыгина, Л. Ф. Берхоер. Рентгеноспектральное изучение электронной структуры комплексов тяжелых металлов	114
А. Т. Шуваев, В. В. Кривицкий, С. М. Блохин. К вопросу об интерпретации рентгеновских спектров редкоземельных элементов	114
Р. В. Ведринский, В. П. Саченко. К вопросу о перекрестных переходах в рентгеновских спектрах	115
М. А. Блохин, В. П. Саченко, И. Я. Никифоров. Об интенсивности $K\beta_5$ -полосы испускания	115
В. П. Цветков, А. В. Калениченко, А. П. Ганжа. Распределение интенсивности в L_{III} -полосе эмиссии железа	116
А. В. Иванов, Л. Д. Тимакова, В. Н. Куприянов. Исследование ультрамягких рентгеновских спектров элементарной серы и ряда ее соединений	116
А. В. Иванов, В. Н. Куприянов. Возможные механизмы возникновения тонкой структуры квантового выхода рентгеновского внешнего фотоэффекта вблизи основного $L_{2,3}$ -края поглощения серы в элементарной сере и ее соединениях	117
А. В. Иванов, Л. Д. Тимакова, В. Н. Куприянов. Химическая связь и ультрамягкие рентгеновские спектры серы в соединениях различной валентности	117
К. И. Нарбутт, В. И. Нефедов, М. А. Порай-Кошиц, А. П. Кочеткова. Использование $K\beta_1$ -линии рентгеновского спектра для анализа электронного строения и геометрической структуры хлоросодержащих соединений	118
А. П. Землянов, А. Т. Шуваев, В. В. Кривицкий, М. Г. Воронков. Исследование $K\beta$ -спектра флуоресценции кремния в соединениях	118

	Стр.
В. П. Цветков, Н. Д. Савченко. К-полосы твердых тел и модели химической связи	119
Э. П. Домашевская, Я. А. Угай, О. Я. Гуков, В. Р. Пшестанчик. Эмиссионные рентгеновские К β -полосы фосфора в некоторых полупроводниковых фосфидах типа A 2 B 5 и A 1 B 5	119
В. Ф. Демихин, В. Н. Уваров. Исследование М-спектров диспрозия в Dy $_2$ O $_3$	121
В. А. Фомичев. Ультрамягкие рентгеновские спектры германия	121
В. П. Цветков, Г. П. Половина. К-спектры поглощения галогенидов меди и калия	122
В. А. Фомичев, А. В. Руднев, С. А. Немнонов. М α , М β -эмиссионные полосы переходных металлов 1-го периода	123
А. Г. Ревенко, Б. Л. Сухоруков, А. Н. Смагунова. Некоторые результаты исследования фона при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе	123
В. М. Маков, Г. В. Павлинский, В. И. Лебедь, Н. Ф. Лосев. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение содержания ниобия в малых количествах анализируемого материала	124
К. В. Анисович, Г. А. Дмитриева, В. Б. Элькинд. Определение массового коэффициента рассеяния рентгеновских лучей по обратному β -рассеянию	124
К. В. Анисович, Г. А. Дмитриева, И. М. Рогачев. Экспрессный метод нахождения концентрации во флуоресцентном рентгеноспектральном анализе	125
Г. В. Закасовский, Р. И. Плотников. Бескристалльный рентгенофлуоресцентный анализ легких элементов	127
Г. В. Закасовский, Р. И. Плотников, Э. Е. Соскин, Г. А. Спиридонов, А. П. Очкур, Г. А. Пшеничный. Радиоизотопный рентгенофлуоресцентный анализ горных пород и руд в условиях естественного залегания	128
А. Е. Игнатенко, А. Д. Кульков, А. С. Рудько. К вопросу о выборе оптимальных условий при рентгено-радиационной абсорбциометрии	128
А. Е. Игнатенко, А. Д. Кульков, А. С. Рудько. Рентгеновский абсорбционный способ анализа многокомпонентных смесей с использованием полихроматического излучения	129
И. Д. Берхоер, В. Б. Шифрин, А. З. Шехель, М. И. Сорин. Количественный рентгеноспектральный анализ цементных сырьевых шламов на квантометре ФРК-1Б	130

	Стр.
И. Г. Демьяников, Л. А. Романова. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ руд и продуктов обогащения на содержание мышьяка	132
З. Г. Фраткин, В. А. Коварский. Рентгеноспектральное определение легирующих элементов в синтетической двуокиси кремния	133
Г. И. Туров. Рентгеноспектральный силикатный анализ горных пород из малых навесок порошковых проб	134
А. В. Пивоваров, В. Е. Мамаев, И. А. Рубанов. О выборе элемента сравнения при рентгеноспектральном анализе способом внутреннего стандарта	135
П. А. Верховодов. Определение концентрации Мо в технических растворах на рентгеновском спектрометре Филипс PW-1220	136
В. В. Друзь, М. А. Блохин. Возбуждение рентгеновской флуоресценции в неоднородных образцах неоднородным первичным рентгеновским излучением	137
В. В. Друзь, М. А. Блохин, Т. Г. Аппель. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ ненасыщенных объемов	138
В. В. Друзь, М. А. Блохин. Критерий насыщенности образцов при возбуждении рентгеновской флуоресценции	139
С. С. Ленин, И. В. Сериков. Экспериментальная проверка различных способов повышения чувствительности коротковолновых рентгеновских спектрометров с фокусировкой по Кошуа	140

Т 12275.

Подписано к печати 20/VII-1970 г.

Формат бумаги 60x84¹/₁₆. Печ л. 9,5. Бум. л. 4,75.

Учетно-изд. л. 8,5. Заказ 5513. Тираж 500.