

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

537 531

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ*)**Г. Фридман**

СОДЕРЖАНИЕ

I. Фон	675
II. Спектрографы	677
III. Источник первичных рентгеновских лучей	683
IV. Кристалл-анализаторы	685
V. Детекторы	687
VI. Бескристалльные методы анализа	690
VII. Образцы и применение рентгеновской спектроскопии	693
VIII. Анализ микрообъемов вещества	697
IX. Заключение	701
Цитированная литература	705

I. ФОН

Современная рентгеновская спектроскопия как метод химического анализа конкурирует с оптической спектроскопией. Фактически каждая ведущая лаборатория США снабжена приборами для спектрохимического рентгеновского анализа, а усовершенствование этих приборов непрерывно расширяет область их применения.

Достоинства рентгеновского спектра и его ценность для спектрохимического анализа были известны в течение многих десятилетий. Однако за последние годы интерес к этому методу вновь повысился. Этому способствовали повышение точности ионизационных методов регистрации рентгеновского излучения, пришедших на смену фотографической фотометрии, создание мощных отпаянных рентгеновских трубок, позволивших исключить непрерывную откачку вакуумных и газоразрядных трубок, а также совершенствование методов стабилизации тока и высокого напряжения.

На практике сегодня можно получить фон, составляющий незначительную величину по сравнению с фоном в первых исследованиях М. Лауэ¹, У. Х. и У. Л. Брэггов², Мозли³ и в ранних работах по применению метода Хевеши⁴ и Костера⁵. В 1911 г. предположение М. Лауэ о том, что кристалл должен дифрагировать рентгеновские лучи, было подтверждено Фридрихом и Кнйппингом. Вскоре после этого Брэгг⁶ направил пучок рентгеновских лучей на свежесколотую поверхность кристалла слюды и показал, что пучок лучей отражался, если выполнялось условие, известное как закон Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

где λ — длина волны, d — межплоскостное расстояние (расстояние между атомными слоями, параллельными отражающей поверхности кристалла), θ — угол между направлением пучка и отражающей поверхностью.

Как и в случае оптических решеток, отражение может наблюдаться в различных порядках: $n = 1, 2, 3$ и т. д. Это простое соотношение является основой всей рентгеновской спектроскопии высокого разрешения. Если межплоскостное расстояние

*) Herbert Friedmann, X Ray Spectroscopy, Advances in Spectroscopy 2, 57 (1961). Перевод Г. В. Михайловой, редакция и примечания Э. Е. Вайнштейна.

известно, длина волны рентгеновского излучения может быть определена путем измерения угла отражения.

Ионизационный спектрограф Брэгга показан на рис. 1. Луч из рентгеновской трубки направляется через свинцовые щели на кристалл слюды так, чтобы он про-

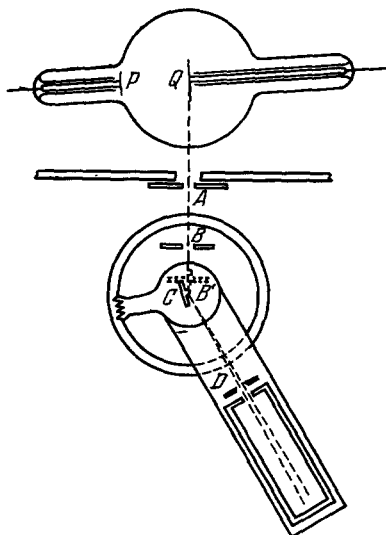


Рис. 1. Схема ионизационного спектрографа Брэгга.

Рентгеновский луч коллимируется свинцовыми щелями *A* и *B* и отражается от кристалла *C* через щель *D* в ионизационную камеру.

следующих оболочек оканчивается на *K*-оболочке, *L*-серия, если *M*-, *N*- и т. д. электрон попадает на *L*-оболочку, и т. д. Благодаря малой мультиплетности энергетических уровней, соответствующих главным квантовым числам уровней, единичными атомами излучается сравнительно небольшое число линий в отличие от сотен линий, наблюдаемых в оптических спектрах.

Рассмотрим способы возбуждения рентгеновских спектров и методы анализа в применении к рентгеновскому спектрохимическому анализу. Рентгеновское возбуждение может возникать в результате бомбардировки образца электронами большой энергии или при его облучении рентгеновскими лучами эквивалентной энергии. Первый процесс обычно называется «прямым» возбуждением, последний — «вторичным» или «флуоресцентным» возбуждением. Энергетические требования для возбуждения данной серии рентгеновских линий таковы: бомбардирующий электрон или квант должен иметь энергию больше, чем критический потенциал возбуждения или минимальный квант энергии, необходи-

мый для ионизации данной внутренней оболочки (табл. I). Однако имеется существенное различие в спектрах, возникающих при этих двух различных методах возбуждения. Электронная бомбардировка приводит к появлению не только характеристических линий, но и непрерывного спектра, в то время как флуоресцентное возбуждение генерирует только линейчатый спектр. Прямое возбуждение дает более интенсивное излучение, но сопряжено с трудностями, связанными с исследуемым образцом. Образец должен быть помещен внутри рентгеновской трубки

ходил через ось вращения кристалла. Ионизационная камера и кристалл вращаются вокруг одной и той же оси. При изменении угла скольжения θ ионизационная камера поворачивается на угол 2θ . Рис. 2 показывает первый спектр, зарегистрированный У. Х. Брэггом с помощью рентгеновской трубки с платиновым анодом и кристалл-анализатором из каменной соли. Характеристические эмиссионные линии налагаются на непрерывный фон. Современные рентгеновские спектрографы очень похожи на первый прибор Брэгга.

В 1913—1914 гг. Мозли открыл закономерность расположения эмиссионных рентгеновских линий и простой закон, определяющий относительное смещение линий различных элементов. Для соответствующих линий рентгеновских *K*- и *L*-серий зависимость $\sqrt{1/\lambda}$ от атомного номера *Z* оказалась линейной.

Природу характеристических рентгеновских спектров можно объяснить на основе теории Бора, по которой электроны, окружающие атомные ядра, располагаются в оболочках, обозначаемых *K*, *L*, *M* и т. д. и соответствующих главным квантовым числам 1, 2, 3 и т. д. Каждая оболочка, будучи заполнена, содержит $2n^2$ электронов. Атом возбуждается, если электрон переходит с одной из внутренних оболочек на более удаленную, и соответственно излучает радиацию, если электрон с наружной оболочки заполняет вакансию. *K*-серия возникает, если переход с *L*-, *M*- и по-

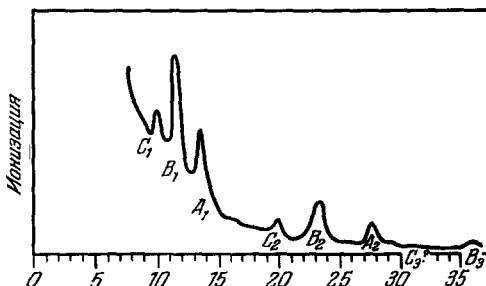


Рис. 2. Спектр, впервые зарегистрированный У. Х. Брэггом с помощью ионизационной камеры и спектрографа, показанного на рис. 1. Анод платиновый, кристалл — каменная соль. Разрешены линии *L*-серии 2-го и 3-го порядков, которые накладываются на непрерывный спектр рентгеновских лучей.

в непосредственной близости к антикатоду; таким образом, метод ограничивается применением разборной трубки с непрерывной откачкой и наличием матернала, не летучего под действием электронной бомбардировки. Хотя эффективность флуоресцентного возбуждения может составлять только тысячную долю эффективности прямого

Таблица I

Потенциалы возбуждения, *кв*

Элементы	¹³ Al	²² Ti	²⁹ Si	⁴² Mo	⁴⁷ Mg	⁷⁴ W	⁹² U
K-серия	1,56	4,95	8,97	19,9	25,5	69,4	116,0
L-серия	0,126	0,221	1,04	2,88	3,80	12,1	21,7

возбуждения, этот метод позволяет использовать отпаянную рентгеновскую трубку с образцом, помещенным вне ее. Флуоресцентный метод не связан с разрушением образца и применим к образцам, находящимся в любом агрегатном состоянии: твердом, жидком и газообразном. Флуоресцентное возбуждение применимо также для анализа веществ в потоке.

II. СПЕКТРОГРАФЫ

Флуоресцентный рентгеновский спектрограф состоит в основном из рентгеновской трубки, которая возбуждает флуоресценцию образца, кристалл-анализатора для получения спектра и детектора для измерения интенсивности спектральных линий. Для флуоресцентного анализа обычно применяются спектрографы трех типов*). Все они характеризуются одинаковым взаимным расположением рентгеновской трубки и образца. Желательно иметь образец, который охватывал бы по возможности максимальный телесный угол потока рентгеновского излучения, испускаемого антикатодом. С другой стороны, полезно вести наблюдение флуоресценции образца под углом, возможно более близким к нормали к поверхности. Это объясняется тем, что рентгеновские лучи возбуждаются на некоторой глубине в образце и лучи, выходящие под скользящим углом, будут сильно поглощаться. Обычно компромиссом является такое расположение поверхности образца, при котором она образует углы примерно в 45° как с направлением на анод, так и с направлением на кристалл.

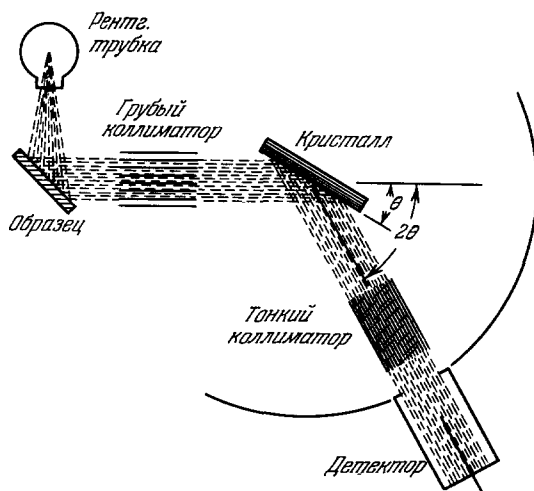


Рис. 3. Геометрия спектрографа с плоским кристаллом.

Наиболее часто используемый спектрограф⁷ имеет большое сходство с первоначальным спектрографом Брэгга**). На рис. 3 флуоресцентные рентгеновские лучи от образца направляются на коллиматор, который ограничивает угловое расхождение потока лучей, падающих на плоский кристалл. Коллимация

*) Это — простые одноканальные, одноканальные с программирующим устройством и многоканальные спектрометры. (Прим. ред.)

**) За рубежом приборы этого типа выпускаются: в США фирмами «Philips» (спектрометр «Норелко») и «General Electric» (XRD-SI S); в Англии — фирмой «Pilger» (коротковолновый «Флуроспек» и длинноволновый вакуумный «Флуровак»); в Японии — фирмой «Ричаку Денки». Регистрация спектра осуществляется счетчиками Гейгера или сцинтилляционными счетчиками. (Прим. ред.)

желательна только в плоскости вращения кристалла, так что коллиматор может быть построен из параллельных пластин. Поток лучей, проходящих через коллиматор, имеет расходимость, полуширина которой зависит от отношения расстояния между пластинами к их длине. Если коллиматор имеет длину 101,6 мм и расстояние между пластинами 1,27 мм, то угловая полуширина проходящего потока составляет примерно 0,07°. Так как сам кристалл LiF дает угловое расхождение отраженной радиации больше, чем ширина коллиматора, не имеет смысла использовать коллиматор с более часто расположенными пластинами. Однако если применять кварцевый кристалл, ширина кристалла может быть несколько меньше, чем вышеупомянутая ширина коллиматора.

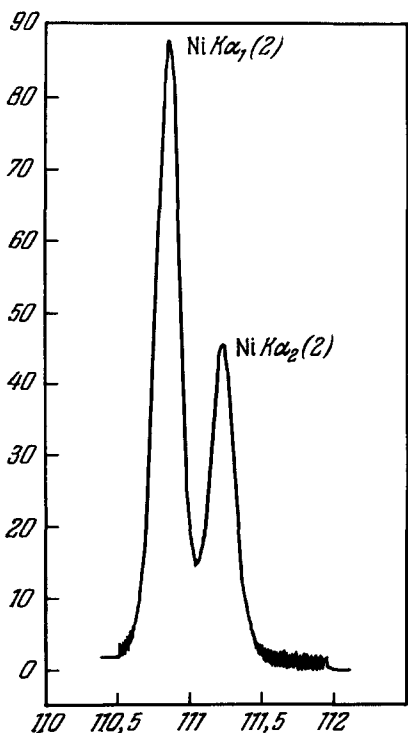


Рис. 4. Ni $K_{\alpha_1\alpha_2}$ -дублет, разрешенный во 2-м порядке спектрографом с плоским кристаллом LiF.

Разность длин волн равнялась 0,006 Å и угловое разрешение $2\theta = 0,375^\circ$ (Norelco Reporter 5, 15 (1958)).

ную сторону кристалла и дифрагирует на плоскостях, перпендикулярных к его поверхности. В приборе «General Electric Company» используется отражающая плоскость слюды (331), близкая к нормали к поверхности. Чтобы находиться всегда на фокальном круге, детектор вращается вокруг оси, на которой закреплен

Излучение, отраженное от кристалла, попадает на детектор, который движется вокруг той же самой оси вращения, что и кристалл, с удвоенной угловой скоростью. Когда детектор и кристалл образуют друг с другом малый угол, поток радиации, попадающий на кристалл, становится меньше, чем полное сечение пучка, пропускаемого коллиматором. Получить хороший кристалл длиной больше 75 мм затруднительно. Если ширина коллиматора 25 мм, то кристалл не способен воспринять полный пучок при углах меньше $\theta = 20^\circ$. При меньших углах предпочтительнее использовать кристалл-анализаторы, работающие «на прохождение». В спектрографе, показанном на рис. 3, между образцом и кристаллом используется грубый коллиматор, чтобы уменьшить интенсивность рассеянного фона, и тонкий коллиматор между кристаллом и детектором.

На рис. 4 и 5 показано разрешение, полученное на практике при использовании данного прибора. Существует очень немного аналитических проблем, где требуется более высокое разрешение.

Фокусирующие спектрографы, использующие изогнутый кристалл, приведены на рис. 6 и 7. Приборы этого типа впервые были выпущены в продажу «General Electric Company» в США*). Кристалл изогнут по диаметру круга фокусировки, сходящаяся флуоресцентная радиация попадает на выпук-

*) Аналогичная одноканальная аппаратура в СССР выпускается Экспериментальными мастерскими Ростовского государственного университета. Длинноволновый рентгеновский универсальный спектрометр (ДРУС-1, 2, 3) позволяет исследовать как первичные, так и флуоресцентные спектры элементов от ^{16}S до ^{29}Cu (по линиям K -серии) и от ^{42}Mo до ^{71}Lu (по линиям L -серии) с чувствительностью 0,01—0,1% и 0,1—0,2% соответственно. Коротковолновый рентгеновский флуоресцентный спектрометр (КРФС) пригоден для количественного определения элементов от ^{27}Co до ^{42}Mo (по линиям K -серии) и от ^{70}Yb до конца периодической таблицы (по линиям L -серии) с чувствительностью 0,002—0,02 и 0,02—0,04% соответственно. В последние годы налаживается промышленный выпуск многоканальной рентгеноспектральной аппаратуры (СКБ РА, Ленинград и др.; см. отчет всесоюзных совещаний по рентгеновской спектроскопии в июле 1962 г. (Одесса) и сентябре 1963 г. (Ереван)). Удобная и хорошо зарекомендовавшая себя при практическом использовании модель автоматического рентгеновского флуоресцентного спектрометра со счетчиком Гейгера в качестве детектора излучения недавно сконструирована и освоена серийным производством в Чехословакии²⁵. Она может быть с успехом использована для анализа непрерывных производственных процессов и их автоматизации²⁶. В ходе анализа может проводиться определение элементов в растворах, суспензиях и твердых веществах. (Прим. ред.)

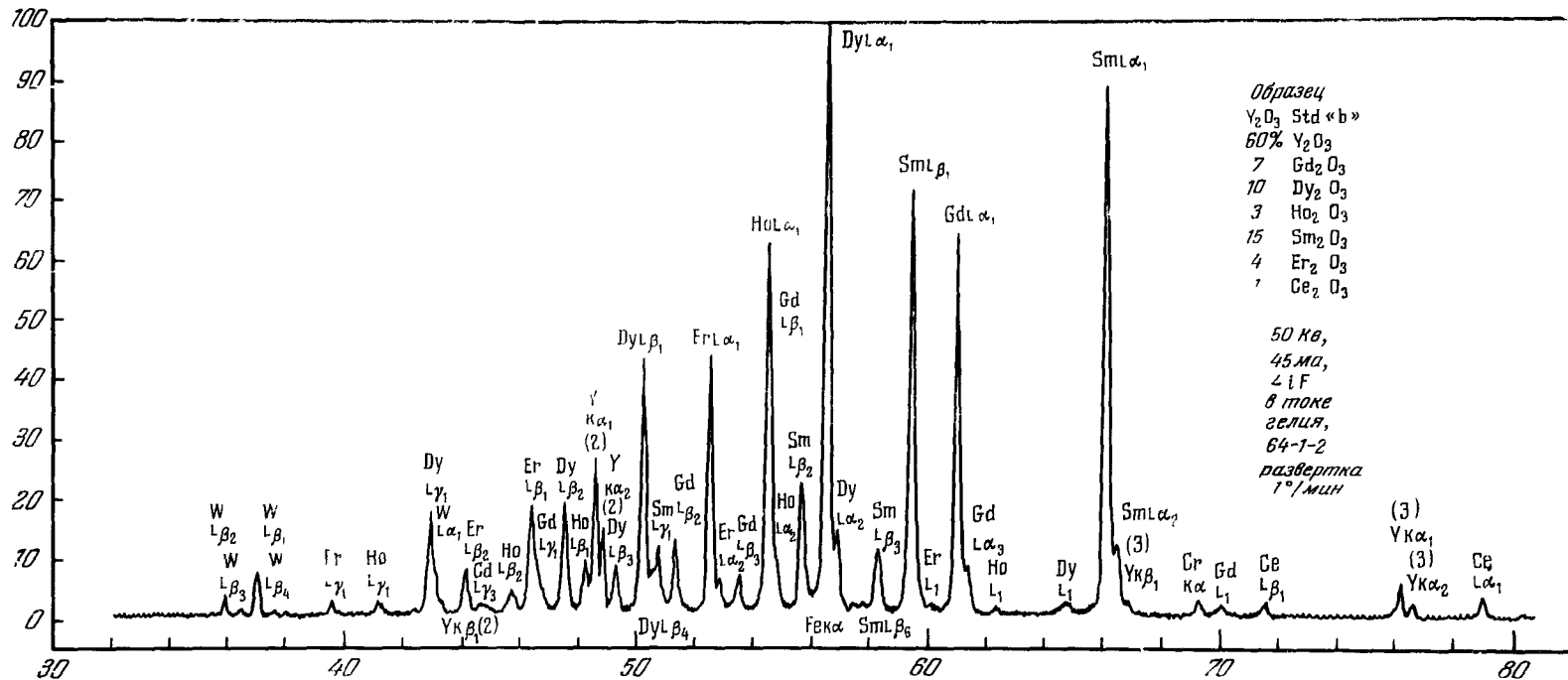


Рис. 5. Спектр смеси окислов редких земель, полученный с помощью спектрографа с плоским кристаллом.

кристалл. Для разложения радиации в спектр и сохранения неизменным соответствия между радиусом фокальной окружности и радиусом изгиба кристалла (при различных значениях θ) кристалл должен быть равномерно изогнут с помощью специального устройства. Хотя от такого спектрографа обычно отказываются, отдавая предпочтение спектрографу с плоским кристаллом, этот прибор, однако, очень удобен для работы на фиксированных длинах волн. Он нашел себе важное применение при развитии метода анализа микроколичеств вещества, который будет описан ниже.

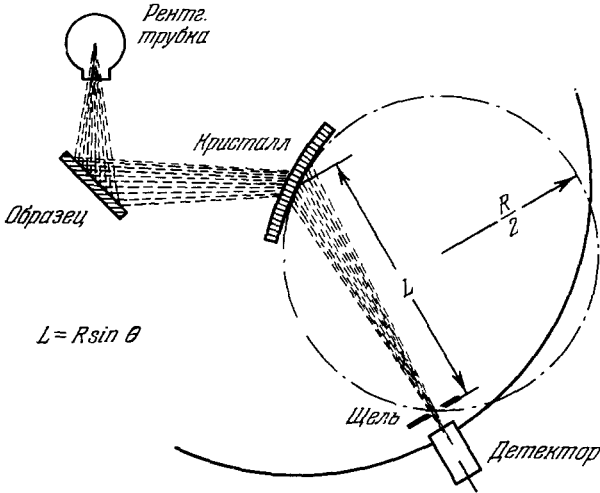


Рис. 6. Геометрия фокусировки в спектрографе с кристаллом «на пропускание».

Фокусное расстояние изменяется как $R \sin \theta$, где R — радиус кривизны кристалла и θ — угол Брэгга.

и щель на радиальных рычагах спектрометра так, чтобы они двигались по окружности фокусировки. Когда кристалл поворачивается на угол θ , щель передвигается на угол 2θ . Щель и детектор поворачиваются вокруг оси, проходящей через щель

В приборе, изображенном на рис. 7, работающем «на отражение», кристалл изогнут по диаметру окружности фокусировки и приточен по ее радиусу. Так как кривизна кристалла фиксирована, при вращении кристалла расстояние щели L и равное ему расстояние от кристалла до щели детектора устанавливается таким образом, чтобы удовлетворялось соотношение

$$L = R \sin \theta. \quad (2)$$

Это можно легко выполнить, располагая как кристалл, так

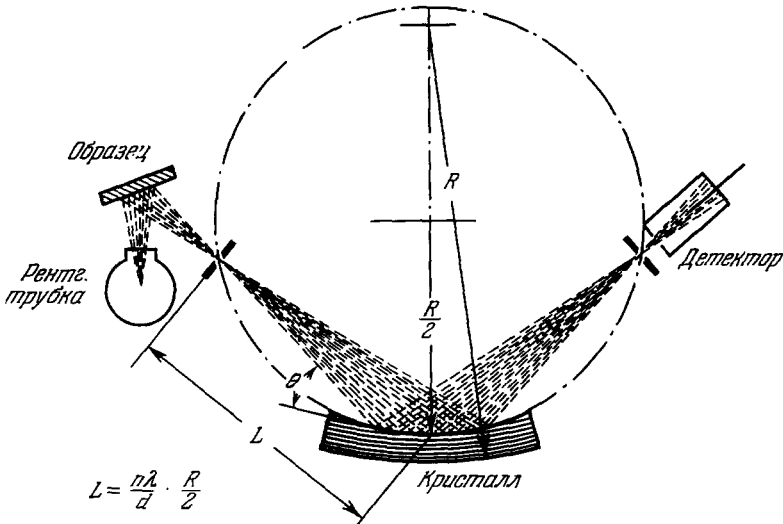


Рис. 7. Геометрия фокусировки с кристаллами «на отражение».

Кристалл изогнут по окружности радиуса R и приточен по окружности радиуса $R/2$. Фокусное расстояние $L = (n\lambda/d) (R/2)$.

и связанной с кристаллом таким образом, что детектор всегда направлен в сторону кристалла. Прибор такого типа описан Бирксом, Бруксом и Гурлеем⁸. Выпускаемая «Applied Research Laboratories» (Glendale, California, CMA) модель фокусирующего спектрографа показана на рис. 8. Изогнутый кристалл снабжен установочным винтом и движется по прямой линии в направлении первичной щели. В этом приборе

отсутствует необходимость переюстировки относительного расположения образца и первичной щели, так как развертка хорошо разделяет спектральные области. Специальная трехленточная система поддерживает одинаковое фокусное расстояние от первичной щели до кристалла и от кристалла до щели приемника. Чтобы не нарушать фокусировку, щель приемника движется по траектории, представляющей собой лемнискату, а подвижные оси обеих фиксированных рукояток движутся по окружности радиуса R , равного радиусу окружности Роуанда (рис. 9)*).

Прибор, показанный на рис. 7, в котором используется плоский образец, не обладает заметным преимуществом по сравнению с фокусирующим устройством, работающим «на отражение». Необходимость определить положение источника на фокусирующем круге с помощью щели приводит к уменьшению полезного флуоресцентного

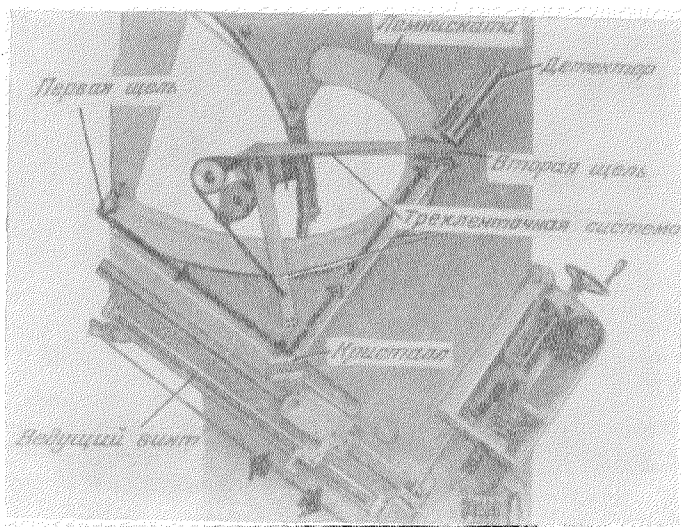


Рис. 8. Спектрограф с изогнутым кристаллом, выпускаемый лабораторией прикладных исследований («Applied Research Laboratories», США).

С помощью установочного винта кристалл может линейно перемещаться в обе стороны вдоль направления на первичную щель. Щель счетчика Гейгера при этом должна двигаться по траектории лемнискаты. Условия фокусировки обеспечиваются трехленточной системой. Две ленты фиксированной длины соединены с подвижной осью, которая перемещается по дуге окружности. Третья лента является подвижным соединением между кристаллом и щелью детектора.

потока на величину, практически равную выигрышу в интенсивности, достигаемому фокусировкой. Однако если образцу придать форму эквивалентного линейного источника, который может быть помещен на место щели, можно обойтись без щели. Интенсивность, создаваемая линейным образцом (таким, например, как проволока в спектрографе рис. 7), может быть на порядок больше, чем полученная с образцом того же самого веса в приборе с плоским кристаллом.

Оптика обоих спектрографов, как с плоским кристаллом, так и с изогнутым, показывает возможность осуществления многоканального прибора, один из которых изображен на рис. 10. Не считая выигрыша в скорости анализа, одновременный анализ имеет преимущество работы с монитором, так как флуктуация пучка рентгеновских лучей воздействует на все каналы примерно одинаково.

*) Одноканальные флуоресцентные спектрометры с программирующим устройством для автоматического последовательного определения 20—24 элементов выпускаются в США фирмой «Philips» (аутометр), в Англии — фирмами «Solartron» (XZ-736 и др.) и «Hilger» («Флуоропринт»). В приборах этого типа осуществляется последовательная регистрация интенсивности аналитических линий определяемых элементов. На каждой из этих линий оптическая и регистрирующая части прибора выдерживаются определенное время, после чего резко переводятся на следующую. Узлы разложения излучения в спектр и регистрация спектров в этих приборах аналогичны одноканальным приборам. (Прим. ред.)

Требования по стабилизации интенсивности первичного рентгеновского излучения поэтому могут быть заметно ослаблены.

Примером *) высокоавтоматизированной системы для анализа на много элементов является «Норелко» — аутометр, выпускаемый «Philips Electronics» (США).

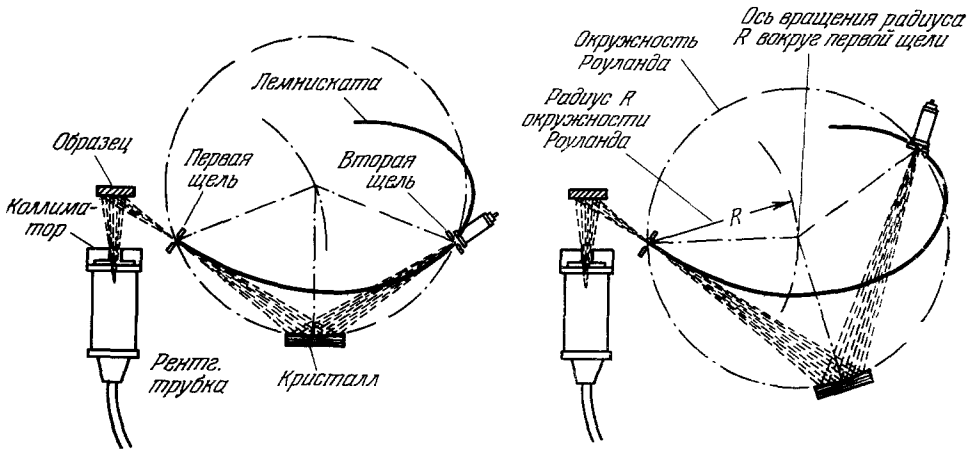


Рис. 9. Схема спектрографа с фокусирующим кристаллом («Applied Research Laboratories», США).

Трехленточная система поддерживает равные хорды между кристаллом и обеими щелями; при этом круг Роуланда проходит через центр кристалла и каждую из щелей.

В этом приборе анализ производится с большой скоростью, и может быть составлена программа на одновременное определение 24 элементов. Во время анализа образца

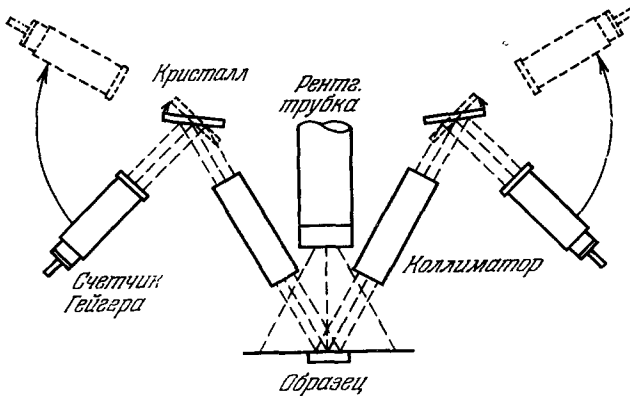


Рис. 10. Установка для многоканального анализа (Norelco Reporter 4, 65 (1957)).

Прибор такого типа производится «Applied Research Laboratories» (США).

на несколько элементов гониометр автоматически движется от элемента с самым низким θ к элементу с большим θ и т. д., пока не будет проведен анализ на все определяемые элементы. Каждое положение или канал программированы таким образом, чтобы регистрировать определенное число импульсов: 400 000, 40 000 или 4000, в зависимо-

*) Такие же совершенные многоканальные квантометры выпускает в США фирма «ARL». Это — восьмиканальный квантометр X1Q и квантометр PXQ, выпускаемый в двух вариантах на 12 и 22 канала. В последнем приборе имеется дополнительный канал, который служит для регистрации всего интервала спектра самописцем при непрерывном движении одного из спектрометров во всей регистрируемой прибором области спектра. Этот канал используется при проведении качественного анализа

сти от желаемой статистической точности определения. Результаты анализа последовательно автоматически записываются, что позволяет непосредственно считывать относительный процентный состав.

Путь между образцом и детектором в модели спектрографа «Норелко», показанного на рис. 4, составляет примерно 35 см. При длине волны 2 Å этого достаточно, чтобы поглотить 50% радиации, при 3 Å — 90%. Чтобы расширить область применения спектрографа в сторону более длинных волн, необходимо эвакуировать прибор или заполнить соответствующую часть прибора гелием. В некоторых спектрографах, для того чтобы изолировать оптический путь, применяется гибкий пластический шланг, через который продувается гелий. Атмосфера гелия в оптическом пути увеличивает прозрачность для линии $Al K_{\alpha}$ (8,3 Å) до 85%. В новом спектрографе (рис. 11), выпускаемом «Philips Electronics», оптический путь вплоть до детектора откачивается, кристалл помещается в цилиндр, имеющий окно в виде щели с обзором в 180°. Окно из «Майлара»*) герметически уплотняет щель и предохраняет от попадания атмосферного давления в систему с помощью сетки из волокон нейлона. Окно детектора помещено по возможности близко к окну кристаллодержателя, чтобы сделать минимальным остающийся между ними воздушный зазор. «Майлар» толщиной 0,006 мм пропускает 45% интенсивности линии $Al K_{\alpha}$.

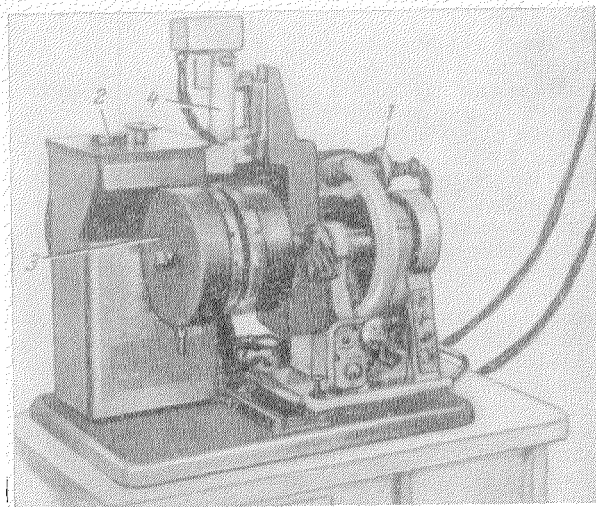


Рис. 11. Вакуумный рентгеновский спектрограф, выпускаемый «Philips Electronics».

1 — Рентгеновская трубка; 2 — блок для ввода образца; 3 — камера кристалла с входной щелью с окном из «Майлара»; 4 — сцинтилляционный счетчик.

III. ИСТОЧНИК ПЕРВИЧНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ **)

Источник первичных рентгеновских лучей для флуоресцентного анализа и источник питания для него должны быть сконструированы так, чтобы с учетом практических ограничений создавать по возможности максимальную интенсивность флуоресцентной радиации.

Наиболее эффективное возбуждение флуоресценции происходит в том случае, когда длина волны первичного рентгеновского излучения соответствует критическому потенциалу возбуждения атомов определяемого элемента. Поэтому идеальный

на большое число элементов и полуколичественной оценке их содержания. Очень интересная конструкция устройства для псевдопрерывной ступенчатой регистрации спектра, осуществлена в самопишущем интеграторе типа А720, который был использован в приборе описанного типа французской фирмы «Rochar Electronique»²⁷. (Прим. ред.)

*) «Майлар» — прочная органическая пленка, продукт взаимодействия этиленгликоля с ферефталевой кислотой. (Прим. ред.)

**) В СССР промышленностью освоен выпуск нескольких марок мощных запаянных рентгеновских трубок для спектрального анализа²⁸. Это — трубки 5БХВ-1, 5БХВ-2Cu, 5БХВ-2Mo, 5БХВ-2Cr, отличающиеся материалом анода и предназначенные для использования в коротковолновых рентгеновских спектрометрах как при флуоресцентном рентгеноспектральном анализе, так и при съемке спектров поглощения, а также рентгеновская трубка (БХВ5) с постоянным вакуумом для длинноволнового рентгеновского спектрометра²⁹. С помощью этих трубок удастся эффективно возбуждать рентгеновские флуоресцентные К- и L-спектры многих элементов и значительно повысить чувствительность анализа. Трубки рассчитаны на напряжение ~50 кВ и токи порядка сотен мА. Конструкция трубки для вакуумной области спектра (БХВ5)

источник рентгеновского излучения должен излучать всю свою энергию в интервале, близком к монохроматическому, на длине волны, соответствующей критическому потенциалу возбуждения элемента. Однако невозможно генерировать первичные спектры характеристического излучения без непрерывного спектра. Спектрограф, предназначенный для широкого диапазона элементов, должен быть снабжен рентгеновской трубкой, имеющей антикатод из тяжелого элемента, чтобы излучать непрерывный спектр, способный возбудить элементы большого ряда атомных номеров. Важной особенностью такой рентгеновской трубки является спектральная чистота. Характеристические линии примесей в аноде после их рассеяния образцом практически неотличимы от слабых линий, появляющихся в результате возбуждения атомов самого образца. При анализе легких элементов интенсивность рассеянного излучения возрастает с ростом длины волны настолько, что вносит заметный вклад в фон. Например, линии *L*-серии вольфрама рассеиваются органическим стеклом, алюминием и титаном в отношении 1 : 0,4 : 0,14.

Практически найдено, что оптимальное рабочее напряжение на рентгеновской трубке должно быть в 3—5 раз больше потенциала возбуждения линии. Если лимитирующим фактором, который определяет выход рентгеновской трубки, является мощность, рассеиваемая на аноде, то желательно работать при более низком напряжении и более высоком токе для возбуждения легких элементов и при более высоком напряжении и низком токе для возбуждения тяжелых элементов. Большинство коммерческих рентгеновских спектрографов работает при напряжениях до 50—60 кВ. В этом интервале напряжения могут быть созданы оптимальные условия возбуждения для элементов вплоть до молибдена ($Z = 42$, потенциал возбуждения $V = 20$ кВ). Выпускаемые фирмой «Philips Electronics» трубки предназначены для работы до 100 кВ, что позволяет возбуждать *K*-серии элементов вплоть до радона ($Z = 86$). Хотя низковольтные трубки могут охватить всю область элементов при использовании *K*-серии легких элементов и *L*-серии тяжелых, интенсивность, получаемая для линий *K*-серии (при одной и той же мощности рентгеновской трубки), будет по крайней мере на порядок величины больше. Это легко понять, так как более высокие серии спектра более сложны и энергия возбуждения распределяется на большее, чем в *K*-серии, число линий.

Все факторы, влияющие на качество первичной радиации, также влияют и на величину вторичного излучения. Бериллиевое окошко на рентгеновской трубке поглощает преимущественно более мягкое излучение. Например, 1 мм бериллия поглощает 82% при 3 А, 43% при 2 А и 22% при 1,2 А. Так как наиболее эффективной областью первичного спектра является часть, близкая к краю поглощения возбуждаемого элемента, то очевидно, что бериллиевое окошко толщиной 1 мм будет заметно ограничивать возбуждение излучения с длинами волны больше 1,5 А. Рентгеновские трубки, рассчитанные на 50 кВ и снабженные бериллиевым окошком, плохо отвечают условиям возбуждения для длин волны в несколько ангстрем и больше. На рис. 12 показана зависимость интенсивности возбужденной характеристической линии от материала и толщины окошка, по данным серии измерений, проведенных с рентгеновской трубкой без окошка, перед которой располагали поглотители изменяющейся толщины. Линию $\text{Na } K_{\alpha}$ достаточной интенсивности нельзя возбудить с помощью первичной радиации, прошедшей через бериллиевый фильтр толщиной 0,05 мм. Хотя 0,127 мм Ве приводит к очень сильному уменьшению интенсивности линии $\text{Al } K_{\alpha}$, тем не менее в большинстве спектрографов используются рентгеновские трубки с окошками в несколько раз большей толщины. Для самых легких элементов желательно применять непрерывно откачиваемую рентгеновскую трубку без окошка, непосредственно соединенную со спектрографом в вакууме.

Важно сконструировать рентгеновскую трубку таким образом, чтобы образец можно было помещать по возможности близко к фокусному пятну. Это нужно для того, чтобы обеспечить максимальный поток рентгеновских лучей на поверхности образца. В большинстве рентгеновских трубок антикатод располагается напротив нити-накала катода на расстоянии всего нескольких миллиметров. Оба электрода окружаются цилиндрической стенкой, в которой помещено окошко, расположенное таким образом, что электронный пучок падает на антикатод под углом, близким к нормали. В наиболее

обеспечивает возможность вакуумноплотного введения части корпуса трубки с окошком для выхода лучей внутрь вакуумного кожуха рентгеновского длинноволнового спектрометра и минимальный (при заданной мощности трубки) размер фокуса. Трубка снабжена окошком из вакуумноплотного бериллиевого диска и набором зеркал для анода (Cu, W, Mo, Cr). Катод трубки изготавливается из карбидированного торированного вольфрама. Это предохраняет анод трубки от попадания на него вольфрамовых загрязнений. Анод и корпус трубки заземляются. Подводка высокого напряжения осуществляется через высоковольтный кабель, муфта которого вводится в масляный защитный кожух. Недавно были завершены интересные разработки новых образцов мощных рентгеновских трубок в СКБ РА (Ю. К. Иоффе и др. — доклад на Всесоюзном совещании по рентгеновской спектроскопии, сентябрь 1963 г., Ереван) ³⁰. (Прим. ред.)

широко применяемых конструкциях рентгеновских трубок центр фокусного пятна находится обычно на расстоянии примерно 3 см от окошка. Значительно лучше можно приблизиться к идеальной геометрии, если применить тонкий антикатод, работающий «на прохождение». Он представляет собой бериллиевое окошко, покрытое тонким слоем золота, на который фокусируется электронный пучок. Недостатком такого анода является малая величина допустимой энергии, которая может быть рассеяна на нем. Некоторые ранее разработанные трубки используют конструкцию полого анода, которая позволяет поместить окошко почти вплотную к антикатоде.

Работа рентгеновской трубки требует источника высокого напряжения и тока. Особое значение имеет стабилизация тока и напряжения и тип высоковольтной установки: полупериодный, двухполупериодный или постоянного тока. При наличии электронной стабилизации интенсивность рентгеновской трубки может регулироваться с точностью до 0,1%. Применение постоянного высокого напряжения имеет преимущество по сравнению с выпрямленным двухполупериодным. Так как для любого данного элемента имеется соответствующий критический порог возбуждения и интенсивность возбуждения возрастает примерно пропорционально квадрату разности приложенного и критического напряжений, максимальная интенсивность рентгеновских линий во вторичном спектре будет излучаться вблизи пика напряжения. Можно показать, что интенсивность линии $St K_{\alpha}$, полученная с рентгеновской трубкой, работающей при постоянном напряжении 30 кв, примерно на 20% больше, чем в случае трубки, работающей при пиковом напряжении 30 кв от двухполупериодного выпрямителя.

Выигрыш в интенсивности быстро возрастает с увеличением атомного номера, так для линии $Ag K_{\alpha}$ интенсивность увеличивается в 3 раза при том же напряжении возбуждения. При более высоких напряжениях в области тяжелых элементов выигрыш в интенсивности существенно больше.

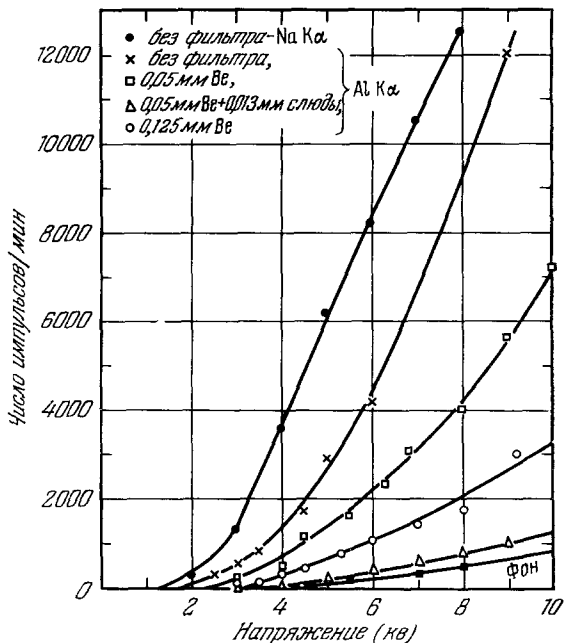


Рис. 12. Зависимость интенсивности флуоресцентного возбуждения характеристического излучения легких элементов от фильтрации первичного луча.

IV. КРИСТАЛЛ-АНАЛИЗАТОРЫ

Область длин волн, которая может быть отражена, определяется межплоскостным расстоянием кристалла. Согласно закону Брэгга кристалл не отражает волны с длинами больше двойного межплоскостного расстояния. Практически самая короткая волна рентгеновского излучения может быть отражена кристаллом, если угол 2θ равен примерно 10° . Дисперсия связана с межплоскостным расстоянием следующим соотношением:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta} \quad (3)$$

Большая дисперсия может быть достигнута при малых значениях d . Для низких значений θ предпочтительнее использовать тонкий кристалл «на пропускание». Оптимальная толщина равна толщине, которая поглощает $1/e$ падающей радиации. В табл. II приведен *) ряд кристаллов, которые применяются в рентгеновском ана-

*) ADP — дигидрофосфат аммония, EDDT — этилендиамин декстротартрат, Ren — пентаэритрит. (Прим. ред.)

лизе *), даны их межплоскостные расстояния, относительные отражательные способности и указан самый легкий элемент, который можно проанализировать с помощью данного кристалла. Кристалл ADP можно использовать для определения по линии $Mg K_{\alpha}$, длина волны которой слишком велика для отражения от кристалла EDDT;

Таблица II
Кристаллы для рентгеновского анализа

Кристаллы	Межплоскостное расстояние, Å	Относительная отражательная способность	Наиболее легкий элемент, линии К-спектра которого могут отражаться
Кварц (5052)	0,812	Низкая	Cu
Кварц (2023)	1,375	»	Ti
Флюорит (220)	1,93	Средняя	K
LiF (200)	2,01	Высокая	K
Al (200)	2,026	»	K
Al (111)	2,338	»	K
Каменная соль (200)	2,820	»	S
Кальцит (200)	3,036	Средняя	S
Si (111)	3,135	Высокая	S
Флюорит (111)	3,16	»	S
Кварц (1011)	3,343	»	P
ADP (200)	3,75	Средняя	Si
Кварц (1010)	4,255	»	Al
EDDT (020)	4,38	»	Al
Rep (002)	4,38	Высокая	Al
ADP (110)	5,31	Средняя	Mg
Графит (001)	6,69	Высокая	Na
Гипс (020)	7,58	Средняя	Na
Слюда (002)	9,96	Низкая	F

EDDT обеспечивает более интенсивное отражение длин волн короче, чем линии $Mg K_{\alpha}$. Для элементов от фосфора до калия более удобно применять вместо EDDT кристалл кварца (1011). Для еще более тяжелых элементов обычно применяются LiF или NaCl **).

Иногда желательно использовать кристалл, вторичное отражение от которого или очень мало, или отсутствует. Например, Si (111), имеющий очень слабое отражение во втором порядке, выгодно применять для измерения малых содержаний гафния в цирконии и тантала в ниобии. Линии K_{α} Zr и Nb во втором порядке почти совпадают с линиями Hf и Ta в первом порядке и трудно разделяются кристаллом LiF. Применение кристалла Si делает возможным определение Hf в Zr и Ta в Nb в области $2,5 \cdot 10^{-3}\%$.

Кристалл-анализаторы по величине отражательной способности больше чем на порядок отличаются от свежей плоскости спайности тех же кристаллов. Отражательную способность можно увеличить примерно вдвое травлением, шлифовкой, полировкой или деформацией поверхности кристалла. Высокосовершенный кристалл характеризуется малой отражательной способностью, в то время как несовершенный кристалл с мозаичной структурой может обладать высокой отражательной способностью, однако несовершенство влечет за собой уменьшение разрешающей способности,

*) Помимо кристаллов, перечисленных в табл. II, перспективным, по-видимому, будет использовать для монохроматизации излучения в рентгеновских спектрографах монокристаллической пластины из германия с отражающей плоскостью (111). Как показала экспериментальная проверка ³¹, интенсивность рефлексов от такого кристалла больше, чем от кристаллов NaCl (200), CaF₂ (111) и CaCO₃ (100). Кроме того, германий, в отличие от многих других кристаллов (например, от обеспечивающего еще более интенсивное отражение пентаэритрита ³²), обладает очень высокой стойкостью по отношению к воздействию рентгеновского излучения ^{33,34}. (Прим. ред.)

**) Опыт исследователей за последние годы в этом направлении можно кратко резюмировать так. Для получения спектров Mg, Al и Si, P, S и Cl рекомендуется использовать кристаллы ADP, EDDT, германия и NaCl соответственно, во всех остальных случаях следует отдать предпочтение LiF. (Прим. ред.)

достижимой с помощью данного кристалла. Поэтому должен быть найден компромисс между требуемым разрешением и интенсивностью отражения.

Флуоресценция элементов, содержащихся в кристалл-анализаторе, может ввести в детектор нежелательный фон. Этот эффект можно свести к минимуму выбором кристалла, состоящего из элементов с относительно низкими атомными номерами по сравнению с элементами, подлежащими анализу.

Оптика большинства современных спектрографов требует больших отражающих поверхностей, порядка $25 \times 75 \text{ мм}^2$, которые можно получить лишь на искусственно полученных кристаллах, таких, как LiF. Синтетические соли щелочных металлов могут быть пластически изогнуты по кругу малого радиуса кривизны; они широко применяются в фокусирующих спектрографах.

V. ДЕТЕКТОРЫ

Первой ступенью в направлении развития современных рентгеновских спектрографов было приспособление счетчиков Гейгера к спектрографам Брэгга, в которых в качестве отражающего кристалла использовались ориентированные кварцевые пластины.

Такое развитие имело место в первые годы Второй мировой войны, затем вскоре последовало производство первых дифрактометров со счетчиками Гейгера и затем спектрографов со счетчиками Гейгера. В промышленном масштабе счетчики Гейгера впервые применялись в спектрографах с ориентированным кварцем. В течение многих лет счетчики Гейгера оставались основным детектором во всех рентгеновских дифрактометрах и спектрографах, но в последние годы нашли широкое применение сцинтилляционные и пропорциональные счетчики. Основные принципы работы всех трех приборов для счета частиц и квантов широко освещены в литературе. В следующих параграфах будут рассматриваться только вопросы, касающиеся детектирования и измерения мягкого рентгеновского излучения.

Расположение электродов типичного счетчика Гейгера показано на рис 13, а. Радиация вводится в счетчик через окно на одном конце и проходит вдоль по трубке до тех пор, пока не будет поглощена газом. Мягкие рентгеновские лучи поглощаются практически полностью, вызывая фотоэлектрический эффект. Атом, поглотивший квант рентгеновских лучей, испускает с внутренней оболочки электрон, кинетическая энергия которого равна разности между энергией кванта и энергией связи электрона. Первичный фотоэлектрон при соударении с молекулами газа, заполняющего счетчик, рассеивает свою энергию, создавая вторичные электроны. При скорости электрона 30 эв Si K_{α} -кванты, поглощенные атомами аргона, могут создать около 267 пар ионов, если давление газа в трубке достаточно для полного превращения энергии первичных электронов во вторичные. В хорошо сконструированных счетчиках число ионов и электронов, созданных одним электроном в газе, достаточно для того, чтобы создать лавину, которую регистрирует счетчик. Процесс лавинообразования распространяется по всей длине трубки и гасится в конечном итоге в результате образования пространственного заряда вокруг анода. Величина выходного кванта не зависит от энергии первичных электронов и постоянна для данного счетчика Гейгера ¹⁰.

Так как эффективность счета, т. е. отношение числа зарегистрированных импульсов к числу поглощенных счетчиком квантов, непосредственно зависит от числа поглощенных квантов, желательно иметь в счетчике тяжелый газ, высокое давление и большой абсорбционный путь. Длина счетчика Гейгера порядка 10 см. В непрерывно откачиваемых счетчиках Гейгера окно обычно делается из слюды толщиной примерно 3 мг/см^2 . Такое окно относительно прозрачно до длин волн 3 \AA . Трубки с окном из

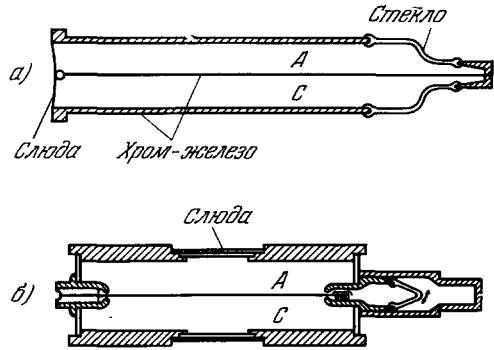


Рис. 13. а) Счетчик Гейгера с торцевым окном для регистрации рентгеновского излучения. Длина пути 10 см обычно достаточно для регистрации большинства квантов, которые попадают через окно, если трубка заполнена аргоном или криптоном примерно до атмосферного давления. б) Пропорциональный счетчик с боковым окном. Ионизация ограничивается центральной областью трубки во избежание попадания в область с неоднородным потенциалом вблизи изолятора. Заднее окно позволяет неабсорбированным рентгеновским лучам выйти из счетчика без возбуждения флуоресцентной радиации от стенок катода.

слюды, заполненные аргоном до давления 55 см рт. ст., обладают эффективностью счета квантов, изменяющейся с длиной волны, как это показано на рис. 14, и достигают максимального значения 62% при длине волны 1,75 Å. Большую эффективность счета при длинах волн короче указанной можно получить с более тяжелыми газами, такими, как криптон или ксенон. В настоящее время в большинстве трубок в качестве гасящего средства применяются слюды хлора или брома. Комбинация редких газов с галогенами в стеклянной трубке со слюдой и сплавом Cr — Fe имеет практически неограниченный срок жизни, тогда как органические гасители разлагаются в процессе работы счетчика, ограничивая тем самым срок жизни трубки до 10^8 импульсов.

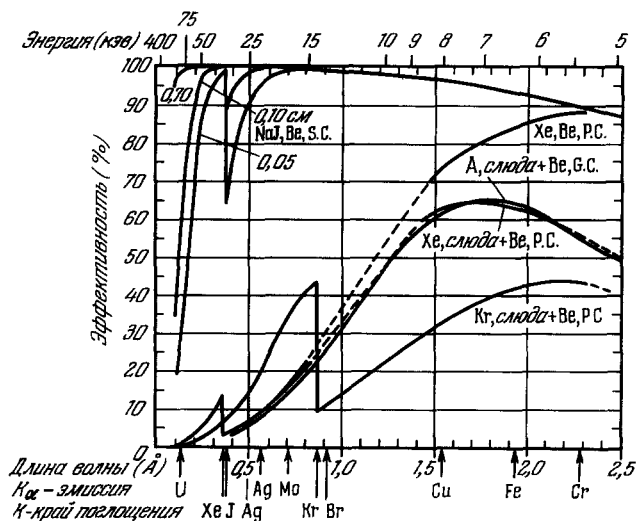


Рис. 14. Теоретическая эффективность счета различных детекторов рентгеновского излучения.

S. C. — сцинтилляционный счетчик; P. C. — пропорциональный счетчик; G. C. — счетчик Гейгера. Кристалл-сцинтиллятор NaI (Tl) толщиной 0,10 см. Падение эффективности при 0,375 Å обязано K-краю поглощения йода. Пологое спадание эффективности к длинноволновой стороне обусловлено поглощением в бериллиевом окне. На коротких волнах эффективность может быть увеличена при использовании более толстых кристаллов. Данные, полученные с помощью счетчика Гейгера, дают зависимость поглощения от длины волны в аргоне на пути 10 см при давлении 55 см рт. ст. и в слюдяном окне толщиной 0,0013 см. Кривые для пропорциональных счетчиков с ксеноном и криптоном сняты соответственно при давлениях 30 и 50 см рт. ст. и длине пути 2,7 см. Резкий разрыв при длинах волн 0,359 и 0,866 Å обуславливается наличием K-края поглощения ксенона и криптона⁹.

Мертвое время счетчика Гейгера изменяется при изменении давления и молекулярного веса газа, а именно: высокое давление и тяжелый газ, необходимые для хорошей абсорбции, приводят к замедлению счета. В течение мертвого времени или времени деионизации счетчик не может регистрировать попавшие в него кванты. Мертвое время для описанной выше трубки находится в области 150—170 мксек при облучении ее рентгеновскими лучами от источника постоянного напряжения. Если рентгеновское излучение получено при питании трубки от двухполупериодного выпрямителя, мертвое время может быть на 50% больше. Практически скорость счета обычно ограничивается максимум 2000 импульсами в секунду, так как при больших скоростях трудно учесть поправку на мертвое время*).

*) В СССР промышленность выпускает отечественные счетчики нескольких типов, предназначенных для регистрации мягкого и жесткого рентгеновского излучения. Это — счетчики типа МСТР-3, МСТР-4, МСТР-5. Су-4Р, разработанные С. М. Перельманом, К. А. Прагером, В. А. Харлаковым и др.

Применением проточных счетчиков Гейгера (ПСГ) и вторичноэлектронных умножителей (ВЭУ) с различными фотокатодами (BeO, KCl, LiF, MgF₂, SrF₂, CsJ) для регистрации ультрамягкого рентгеновского излучения в СССР успешно занимался А. П. Лукирский с сотрудниками³⁵⁻³⁸. Они показали, что ПСГ является надежным и эффективным детектором; эффективность его в ультрамягкой области спектра целиком

Пропорциональные счетчики во многих отношениях подобны счетчикам Гейгера. Рентгеновское излучение превращается в газе в электроны, и каждый из них создает таунсендовскую лавину. Так как электроны образуются фактически одновременно, созданные ими отдельные лавины складываются в одну большую лавину с длительностью примерно 0,1 мксек. В пропорциональном счетчике процесс на этом останавливается и повторного зажигания или образования лавины не наблюдается. Окончание разряда в единичной лавине совершается за счет работы трубки при более низком напряжении, чем в счетчике Гейгера. Так называемый коэффициент газового усиления равен числу электронов на лавину. Размер каждой лавины сильно зависит от приложенного напряжения, так что величина усиления может регулироваться применением большего или меньшего напряжения. Так как каждый электрон создает собственную лавину, амплитуда выходного импульса прямо пропорциональна числу электронов, образовавшихся в результате поглощения кванта рентгеновского излучения.

Так как время разряда в пропорциональном счетчике около 0,1 мксек, а в счетчике Гейгера лежит в интервале 100—200 мксек, скорость счета пропорционального счетчика превышает больше чем в 1000 раз скорость счета счетчика Гейгера*). Увеличение разрешающей способности достигается ценой потери в газовом усилении, которое должно быть возмещено внешним электронным усилением. Квант $\text{Cu } K_{\alpha}$ 8,0 кэв может создать около 267 пар ионов, а квант $\text{Mo } K_{\alpha}$ 17,3 кэв — около 577 пар ионов со скоростью 30 эв на пару. Тот факт, что размер лавины пропорционален числу электронов, возникающих при поглощении кванта, означает, что импульс, полученный с помощью кванта $\text{Mo } K_{\alpha}$, грубо говоря, имеет амплитуду в два раза большую, чем амплитуда импульса кванта $\text{Cu } K_{\alpha}$. Из этой пропорциональности между энергией кванта и амплитудой импульса, которая имеет место в пропорциональном счетчике, вытекает название счетчика; она же делает возможным выполнять с его помощью некоторые спектральные анализы без применения кристалла.

Чтобы обеспечить постоянство газового усиления во всем объеме пропорционального счетчика, электрическое поле должно быть однородным во всех точках, где бы ни произошло поглощение радиации. Искажение поля на конце нити в счетчике рис. 13, а — нежелательный фактор для пропорционального счета. Более совершенной является конструкция, показанная на рис. 13, б, в которой радиация попадает через боковое окно и влияние «концевого эффекта» на поглощение в счетчике можно пренебречь. Одной из самых распространенных моделей пропорциональных счетчиков является счетчик с непрерывным потоком. Газовая смесь подается в трубку при атмосферном давлении и вытекает через небольшое отверстие. Подходящая смесь состоит из 90% аргона и 10% метана. Иногда применяется смесь других редких газов с метаном или гелия с изобутаном. Если диаметр проволоки анода равен 0,08 мм, то рабочее напряжение не должно превышать 2000 в. Так как абсолютной герметичности не требуется, возможно использовать окно из очень тонких пластических или металлических пленок, таких, как «Майлар» и «Формвар», нитроцеллюлоза, бериллий, алюминий и никель, и анализировать мягкое излучение, подобное, например, линии углерода K_{α} .

Сцинтилляционный счетчик**) состоит из плоского люминесцентного кристалла, помещенного перед поверхностью фотокатода электронного умножителя. Предпочтительной формой сцинтилляционного счетчика является торцевой счетчик с полупрозрачным фотокатодом, нанесенным на внутреннюю поверхность окна. Для мягких рентгеновских лучей удобно применять кристалл NaJ(Tl) . Чтобы предохранить гигроскопический кристалл от воздуха, его помещают в плоский герметический цилиндрический контейнер с берилловым или слюдяным окошком со стороны рентгеновского пучка и стеклянным окошком с противоположной стороны, чтобы пропускать флуорес-

определяется пропусканием окна счетчика. При надлежащем изготовлении окна его пропускание может быть сделано высоким даже в области $\lambda \sim 200 \text{ \AA}$. Так, по данным³⁸ эффективность использованных счетчиков Гейгера в области от 100 до 232 А уменьшается с ростом длины волны от 0,65 до 0,19. ВЗУ с исследованными фотокатодами можно пользоваться для работы в различных участках спектра благодаря наличию резкой тонкой структуры. Металлические фотокатоды (например, Au) дают меньшие квантовые выходы. (Прим. ред.)

*) Регистрацию спектров легких элементов (^{11}Na — ^{22}Ti) обычно производят с помощью проточных пропорциональных счетчиков на вакуумном спектрометре. В этих условиях³⁹ в сплавах на основе железа для K_{α} -линий были получены скорости счета от 3,2% Si—67,3 имп/сек и от 3% Al—45,7 имп/сек, при фоне вблизи линий — 7 имп/сек. Это обеспечивает чувствительность определения Si $\sim 0,06\%$ и Al $\sim 0,1\%$ (Прим. ред.)

**) Значения границ обнаружения элементов от ^{22}Ti до ^{50}Sn при использовании сцинтилляционных счетчиков и счетчиков Г.—М. приведены в³⁹. Там же приводятся универсальные графики чувствительности определения в зависимости от атомного номера элемента. Более подробно опыт применения отечественных сцинтилляционных и пропорциональных счетчиков для регистрации рентгеновского излучения в ходе рентгеноспектрального анализа рассматривается в работах⁴⁰⁻⁴². (Прим. ред.)

центное излучение в умножитель. Для получения оптимальной эффективности передачи света от кристалла к фотокатоду кристалл можно поместить внутри умножителя. NaJ(Tl) под воздействием мягких рентгеновских лучей излучает примерно один квант синего света на 50 эв поглощенного рентгеновского излучения. В этом случае один квант $\text{Cu } K_{\alpha}$ создает примерно 159 фотонов синего света. Полагая, что 90% этого света достигает фотокатода и квантовый выход фотокатода порядка 8%, можно считать, что при этом освобождается около 11 электронов. Примерно 10 из них могут быть усилены системой диодов до уровня, при котором импульс может быть зарегистрирован над фоном.

Во многих отношениях сцинтилляционный счетчик имеет характеристики, схожие с характеристиками пропорционального счетчика. Он имеет малое мертвое время, порядка 1 мксек, определяемое временем затухания сцинтилляции фосфора, амплитуда импульса прямо пропорциональна энергии кванта. На более коротких длинах волн, благодаря высокой абсорбционной способности кристалла, он обладает явным преимуществом: эффективный квантовый выход достигает почти 100%, в то время как счетчики Гейгера и пропорциональный счетчик быстро теряют эффективность в результате прозрачности стекла. На длинных волнах сцинтилляционные счетчики неудовлетворительны, так как амплитуда импульса становится сравнимой с величиной импульсов шумов умножителя. Этот ограничивающий фон складывается из термоэмиссии, автоэлектронной эмиссии, омической утечки и ионизации остаточного газа в умножителе.

VI. БЕСКРИСТАЛЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА *)

В тех случаях, когда при анализе характеристического излучения образца не требуется высокое разрешение, часто возможно применять сравнительно простые бескристалльные методы. Если образец содержит два элемента с большим различием в атомных номерах, более легкий элемент может быть возбужден один, когда напряжение на рентгеновской трубке ниже потенциала возбуждения более тяжелого элемента. Если напряжение на трубке таково, что возбуждается тяжелый элемент, можно получить флуоресценцию более легкого элемента с

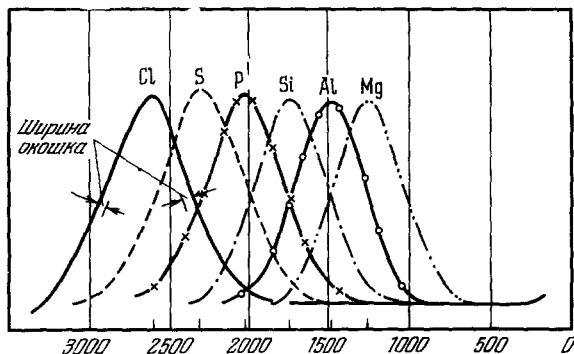


Рис. 15. Кривые распределения амплитуды пропорционального счетчика, показывающие степень перекрытия для соседних элементов, полученные со счетчиком, показанным на рис. 13, б, заполненным аргонем и метилалом ($\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$).

По оси абсцисс отложена энергия рентгеновских квантов в электрон-вольтах.

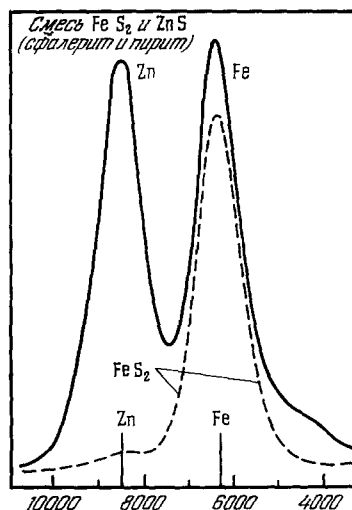


Рис. 16. Кривые распределения амплитуды пропорционального счетчика, полученные для смеси сфалерита и пирита.

Пунктирной кривой показано влияние фильтра из железной фольги

помощью фильтрации излучения поглотителем из элемента с промежуточным атомным номером. Практическим примером этого является анализ стали с оловянным покрытием. При низких напряжениях возбуждается только основной металл — железо, а ослабление этого излучения в оловянном покрытии можно использовать для измерения его толщины. При напряжении, достаточном для возбуждения линии $\text{Sn } K_{\alpha}$, линию $\text{Fe } K_{\alpha}$ можно удалить с помощью фильтрации, которая дает возможность измерить очень тонкие слои олова непосредственно по его характеристическому излучению.

*) Более подробно см. 42. (Прим. ред.)

Прямая пропорциональность между энергией кванта и амплитудой импульса в пропорциональном и сцинтилляционном счетчиках делает очень эффективным бескристальный метод анализа. Если пропорциональный счетчик принимает излучение линии $\text{Cu } K_{\alpha}$, как было упомянуто выше, то среднее число электронов на квант $\text{Cu } K_{\alpha}$ будет около 267. Так как процесс ионизации статистический, распределение импульсов по амплитудам будет гауссовское. Относительное стандартное отклонение амплитуды импульса будет пропорционально $\sqrt{1/267}$. Если мы используем соотношение, в котором полуширина W кривой распределения импульсов по амплитуде равна стандартному отклонению, умноженному на 2,36, то мы найдем $W = 14,4\%$. Наблюдаемая полуширина обычно несколько больше вследствие неоднородности диаметра электродов. В сцинтилляционном счетчике число электронов, испускаемых фотокатодом

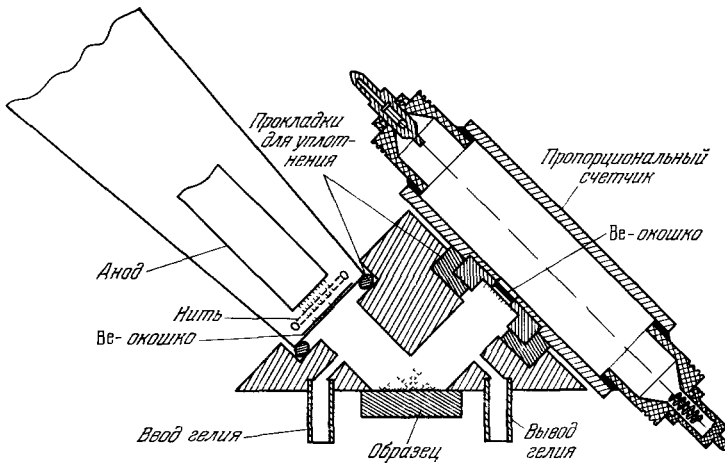


Рис. 17. Прибор с пропорциональным счетчиком для анализа мягкого излучения.

Первичное рентгеновское излучение проходит к образцу через канал, заполненный гелием. Флуоресцентное излучение через такой же канал направляется в пропорциональный счетчик.

на один падающий на кристалл квант радиации, приблизительно в 10 раз меньше, чем в пропорциональном счетчике, и полуширина при этом примерно в три раза больше.

На рис. 15 приведен ряд экспериментальных кривых распределения импульсов по амплитуде, полученных с помощью пропорционального счетчика типа, показанного на рис. 13, б и заполненного аргоном с несколькими процентами метилала. Кривые распределения для соседних элементов заметно перекрываются, так что разделить их почти невозможно. Два элемента, атомные номера которых удалены друг от друга, можно частично разделить, если окно амплитудного дискриминатора импульсов расположить таким образом, чтобы на него попадало несколько меньше половины контура линии измеряемого элемента. Для примера на рис. 16 показано, что кривые распределения амплитуды импульсов для цинка и железа не полностью разрешены, хотя эти элементы и отличаются друг от друга на четыре атомных номера. Однако если применить железный фильтр, получится пунктирная кривая, на которой цинк почти уничтожен, а железо относительно мало ослаблено.

Простой прибор для бескристального анализа более легких элементов показан на рис. 17. В качестве рентгеновской трубки применялась промышленная трубка для рентгеновской терапии, работающая при 2 ма в интервале энергий 10—50 кэв. Для области легких элементов достаточно работать при 10 кэв и не выше чем при 200 мка, чтобы получить максимальную для данной электронной схемы скорость счета 15 000 *имп/сек*. Как показано на рисунке, медный блок просверлен таким образом, чтобы обеспечить рентгеновским лучам короткий путь от трубки к образцу и к пропорциональному счетчику. Медленный поток He вытесняет воздух с пути рентгеновских лучей.

На рис. 18 дан пример применения этого прибора для анализа серы в гидрокарбонатной основе. Четко может быть определено содержание серы 0,1%. Решение более сложной проблемы иллюстрирует рис. 19, на котором показаны кривые распределения амплитуды для группы элементов в серии образцов стекла. Верхняя кривая получена с помощью пропорционального счетчика, имеющего алюминиевое окно; линия $\text{Al } K_{\alpha}$

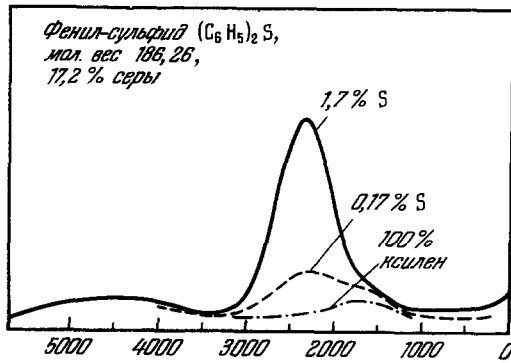


Рис. 18. Кривая амплитудного распределения пропорционального счетчика, полученная при определении серы в углеводородной основе.

Оси ординат отложена интенсивность в произвольных единицах; по оси абсцисс — энергия рентгеновских квантов в электрон-вольтах.

Содержание окислов в стекле

	Si	Al	Ca	Mg	K	Pb	Na	Сумма
— — — — —	100							100
— — — — —	78,8	0,2	9,9	0,1			11,1	100,1
— x — x — x	71,0	0,4	8,4	5,7			14,0	99,9
— o — o — o	70,9	10,3	1,3	1,1			16,0	100,0
— — — — —	55,3	18,9	15,4	10,1				100,1
— — — — —	43,6	0,1			10,3	39,8		99,9

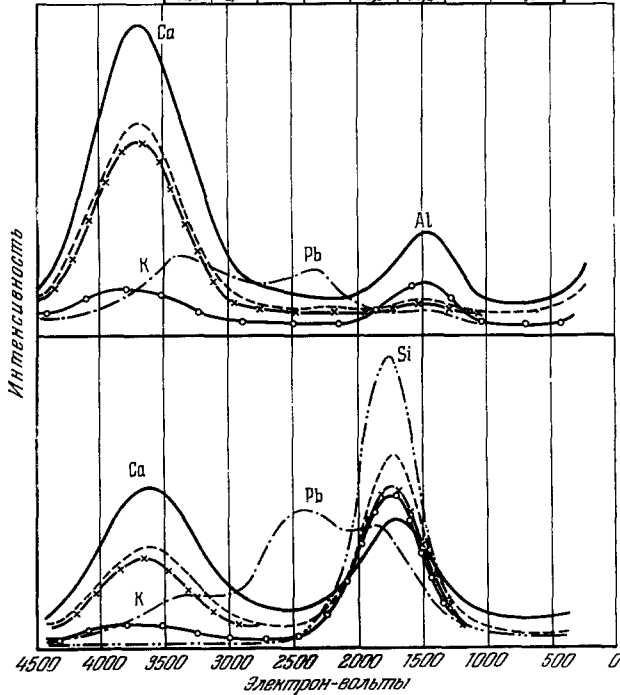


Рис. 19. Кривые амплитудного распределения, полученные для образцов стекла различных составов.

Верхнее семейство кривых регистрировалось пропорциональным счетчиком с алюминиевым окошком, нижнее семейство — пропорциональным счетчиком с бериллиевым окошком.

эффективно пропускается, линия Si K_{α} сильно отфильтровывается и линия Pb K_{α} несколько ослабляется. Нижняя серия кривых была получена заменой алюминиевого окна бериллиевым толщиной 0,05 мм. Ве очень сильно ослабляет линию Al K_{α} , значительно меньше линию Si K_{α} и очень мало короткие волны. Измеряя непосредственно амплитуду пика, можно построить калибровочную кривую (рис. 20). Эта сравнительно простая процедура соответствует анализу серии стекол с затратой времени, равной примерно минуте на элемент, с точностью, обычно ожидаемой от длительного и трудоемкого классического химического анализа.

Описанное выше определение с помощью бескристалльного анализа неизбежно ограничено и несовершенно, так как оно пренебрегает всеми последствиями, связанными с взаимным расположением пиков и процедурой выделения в чистом виде кривой амплитудного распределения. Читателю следует обратиться к статье Додди¹¹, обсуждающей процедуры, применяемые для разрешения соседних элементов, если известны элементы, присутствующие в образце*).

VII. ОБРАЗЦЫ И ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Рентгеновская спектроскопия в настоящее время применима к материалам любой формы и состава: керамике, цементам**, пластмассам, порошкам, пылю, абразивам и многим другим. Наиболее широко применяется рентгеновская спектроскопия в металлургии. Металлическую стружку и опилки часто можно проанализировать без какой-либо предварительной обработки, кроме прессования их в таблетку при высоком давлении (~100 000 фунт/дюйм²). Обычно образец металла шлифуется до определенного размера, поверхность шлифуется и затем полируется примерно до 10^{-3} мм. Чтобы избежать загрязнения, следует соблюдать осторожность при работе с мягкими металлами. Обыкновенно травления в слабой кислоте достаточно, чтобы удалить какие-либо загрязнения, попавшие на поверхность во время обработки. При полировке мягких металлов, таких, как висмут, удобно ненадолго погрузить образец в жидкий азот, который делает его более твердым и предохраняет от загрязнения при обработке. В исследованиях нефти рентгеновские лучи нашли важное применение для определения свинца и брома при этилировании, серы в бензине, примесей в смазках и продуктов разложения в машинных маслах, а также продуктов отравления катализаторов. Жидкие образцы для анализа помещаются в кювету, поверхность которой подвергается воздействию рентгеновских лучей***). Для предотвращения испарения кювету обычно заклеивают тонким пластмассовым окном. Порошки, красители и пыль для их анализа должны быть тщательно обработаны, отшлифованы до размера малых частиц, что необходимо во избежание ошибок, вызываемых разницей в поглощении частицами различных размеров. Красители при анализе обычно брикетируются.

Нелинейность между интенсивностью рентгеновской флуоресценции интродюента образца и его концентрацией возникает в первую очередь в результате поглощения флуоресцентного излучения внутри основы. Вторым источником является возбуждение флуоресцентной радиации одного элемента за счет флуоресцентного излучения другого. Этот эффект возможно подсчитать теоретически****). На практике гораздо проще проводить анализ по сравнению со стандартами*****). Часто ошибки, вносимые эффектом основы, можно легко скорректировать введением внутреннего стандарта. В отличие от оптического спектрального анализа, в рентгеновской спектроскопии требуется сравнительно мало относительного стандарта и можно предположить, что линейность можно получить в сравнительно большом интервале концентраций, если составляющие не сильно отличаются по поглощению.

*) См. примечание 1 редактора перевода в конце статьи на стр. 701. (Ред.)

**) См. примечание 2 редактора перевода в конце статьи на стр. 702. (Ред.)

***) См. примечание 3 редактора перевода в конце статьи на стр. 703. (Ред.)

****) См. примечание 4 редактора перевода в конце статьи на стр. 703. (Ред.)

*****) См. примечание 5 редактора перевода в конце статьи на стр. 704. (Ред.)

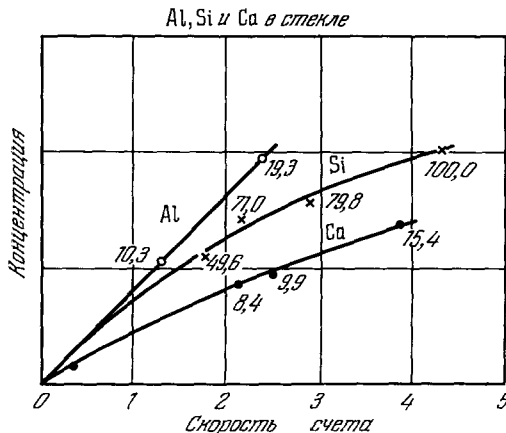


Рис. 20. Калибровочные кривые зависимости концентрации от скорости счета, полученные по данным рис. 19.

При работе с красителями и минералами важным фактором является размер зерен *). Так как 90% общей радиации большинства минеральных образцов илучается с поверхности толщиной не более 100 мк, влияние размера зерен может быть выражено очень сильно. Клесс¹² показал влияние размера зерна на интенсивность рентгеновского излучения на примере смеси, состоящей из 10% окиси меди с заданным размером частиц и 90% кальцита. Изменяя размер частиц окиси меди, он измерял интенсивность линии $\text{Cu } K_{\beta}$ как функцию размера зерна; результаты приведены на рис. 21. Интенсивность заметно уменьшается с увеличением размера частиц. Клесс разработал методику уменьшения влияния размера зерен расплавлением материала в

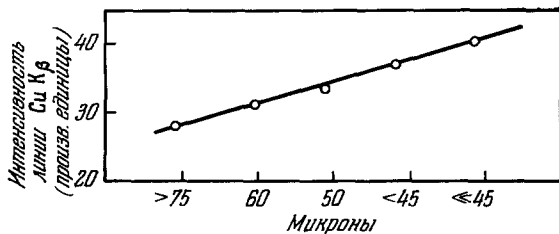


Рис. 21. Интенсивность линии $\text{Cu } K_{\beta}$ в образце, содержащем 10% CuO^{12} .

буре; образец получался в виде стеклянного диска. Почти все минералы легко расплавляются в буре. В этом случае работа с различными минералами требует лишь незначительного изменения хода анализа. Этот метод был успешно применен для анализа железных руд и сульфидных минералов.

Более простым методом работы с порошками является растирание их в тонкий порошок (меньше 200 мей) и смешивание с внутренним стандартом.

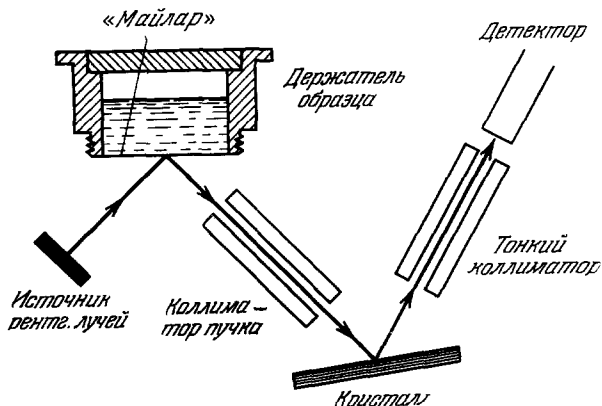


Рис. 22. Так называемая «обращенная оптика», применяемая для анализа жидких образцов в кювете, заполняемой сверху¹³.

Смесь разбавляется порошком крахмала, сажи или подобными материалами с низкой плотностью, прессуется в таблетки при давлении 20 000—40 000 фунт/дюйм².

Геологическое управление США рекомендует растирать образец минерала и внутренний стандарт вместе с порошком карбида кремния и алюминия, а затем брикетировать при давлении от 20 000 до 30 000 фунт/дюйм². Часто брикетирования не требуется, а возможно последовать порошок так же, как жидкий образец. Было сконструировано много полезных приборов для обработки образцов. Из-за важности анализа бензина и как шаг в направлении контроля непрерывных процессов, большинство идей касалось разработки приспособлений для анализа жидких образцов. В одном из устройств используется конструкция кюветы, показанная на рис. 22. Устройство содержит три цилиндрических кюветы, загрузка которых может быть осуществлена сверху. Так как совсем небольшая толщина

*). См. примечание редактора перевода в конце статьи на стр. 704. (Ред.)

жидкости (<5 мм водного раствора) является по существу уже бесконечной толщиной для флуоресцентной радиации, толщина слоя жидкости в кювете не влияет на результат анализа. В лаборатории одного большого очистительного завода бензин протекал по медным трубкам прямо в кювету, неподвижно укрепленную на спектрографе. Кювета заполнялась со дна, бензин облучался через окно из «Майлара».

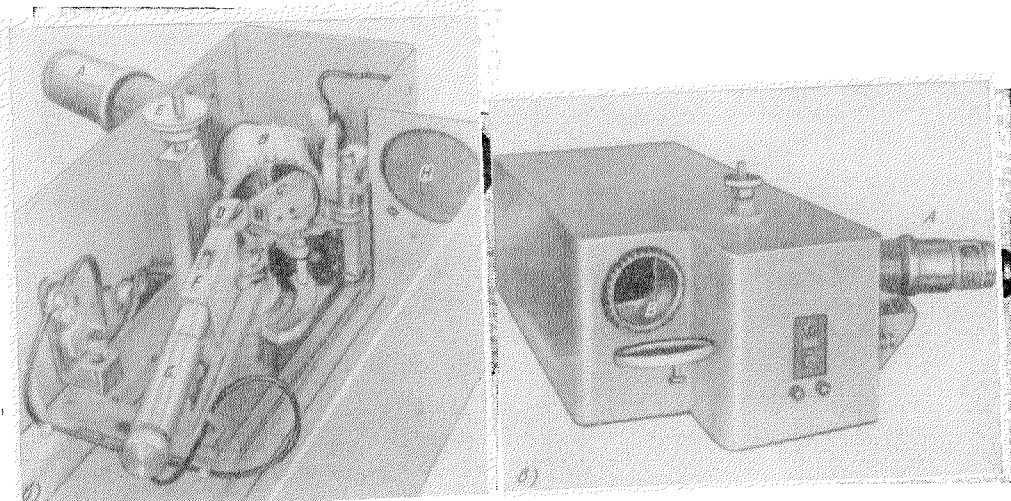
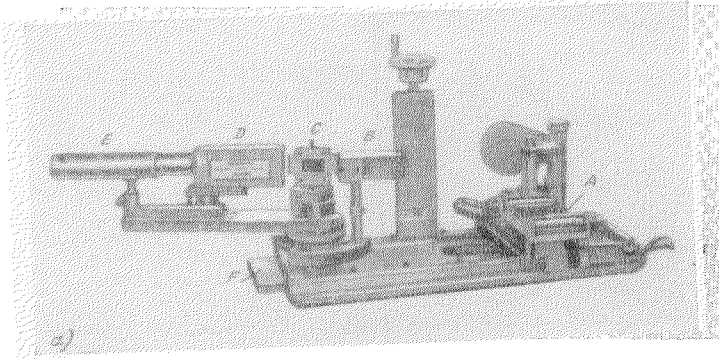


Рис. 23. Переносный рентгеновский анализатор для непрерывного контроля поверхностного покрытия цилиндрических подшипников для коленчатых валов («Philips Electronics»).

а) Счетчик Гейгера и коллиматор собраны на скользящих направляющих. В момент введения подшипника счетчик находится в наиболее удаленном положении. А — вал для вращения подшипника, приводимый в движение мотором; В — грубый коллиматор; С — блок кристалла; D — тонкий коллиматор; E — счетчик Гейгера; F — движущаяся платформа. б) Проекция, показывающая подшипник В в положении для облучения рентгеновскими лучами от трубки А и анализа с помощью грубого коллиматора С, кристалла D, тонкого коллиматора F и счетчика Гейгера G. Рукоятка E работает от внешнего привода; с ее помощью можно перевести подшипник от окна H в положение перед рентгеновской трубкой и включить спектрограф. в) Внешний вид, показывающий отверстие, через которое вводится для анализа подшипник В.

По выходной трубке выводился из кюветы избыток образца и пузырьки воздуха восторую линию медного трубопровода. Такое устройство можно применить для анализа материала в потоке.

Пневматическое загрузочное устройство образца в спектрограф позволило в одной металлургической лаборатории выполнить серийный анализ в течение целого дня без участия оператора. На рис. 23 показано устройство для исследования поверхности цилиндрического подшипника для коленчатого вала. Как только подшипник введен, мотор начинает вращать его относительно рентгеновского луча, совершая полный оборот за одну минуту, в течение которой анализируются Pb и Sn. Непрерывный

анализ толщины тонких листов в процессе их изготовления на прокатных станах до сих пор является, быть может, наиболее важным применением рентгеновского метода для контроля непрерывных процессов.

До разработки современного оборудования было установлено, что рентгенохимический анализ применим ко всей области анализа сложных веществ на составляющие в интервале от 1 до 100%. Теперь он применим также к анализу следов меньше чем $10^{-4}\%$. Практически предел чувствительности зависит от атомного номера определяемого элемента и среднего атомного номера основы. Оптимальные условия имеются для элемента со средним атомным весом в основе, содержащей легкие элементы. Если возможно осуществить мокрое химическое концентрирование элемента, подлежащего анализу, то можно достичь соответствующего увеличения чувствительности*). Дыров и Скиба¹⁴ анализировали следы металлических примесей в кремниво-алюминиевых катализаторах и достигли точности в несколько процентов для железа в интервале концентраций 0,1—1,0 вес.%, а для никеля и палладия в интервале концентраций 0,002—0,10%. Полное время анализа образцов весом не более 2 г составляло примерно 15 мин.

Грабб и Земани¹⁵ анализировали микрограммовые образцы железа, цинка, магния и кобальта, очищенные с помощью ионного обмена на катионитах.

Кавано¹⁶ измерил концентрацию 0,001% мышьяка в стали растворением 5 г стали в кислоте и осаждением с внутренним стандартом — германом на стеклянном фильтре. В дальнейшем фильтр служил подложкой образца. Если бы образец возможно было сконцентрировать до определенных размеров так, чтобы линейный образец стал доступен для использования на фокусирующем круге спектрографа рис. 8, то появилась бы возможность объединить преимущества как химической концентрации, так и фокусирующей геометрии. В анализах стали на уран, гафний, тантал, ниобий и церий Кавано прибегнул к растворению в кислоте с последующим электролизом на ртутном катоде для экстрагирования железа. После выпаривания кислоты остаток был нанесен на фильтр, который был затем озолен. Для использования в фокусирующих спектрографах остаток был наклеен на кварцевую нить с помощью резинового клея. Интенсивность в фокусирующем спектрографе на порядок величины больше, чем при том же образце, распределенном по поверхности 1 см^2 и применяемом в спектрографе с плоским кристаллом**).

Очень хорошая чувствительность была получена при анализе тонких пленок. Тонкие пленки испаренного никеля, железа и хрома (толщиной до 100 Å) были проанализированы Родниным¹⁷ с точностью 2%. Поверхностная плотность этих пленок лежит в интервале $1 \div 100 \text{ мг/см}^2$.

Биркс¹⁸ установил, что минимальное количество материала, необходимое для определения в спектрографе с фокусирующим кристаллом, порядка сотых долей мг. Если образец весит 1 мг, то интенсивность выходного сигнала одинакова как в случае образца, распределенного по поверхности в спектрографе с плоским кристаллом, так и в том случае, когда образец сконцентрирован в линейный источник в фокусирующем спектрографе.

Для анализа легких элементов имеющиеся в продаже приборы несовершенны по конструкции; несмотря на это, с их помощью можно выполнять серийный анализ элементов от калия ($Z = 19$) до алюминия ($Z = 13$) с чувствительностью, которая всего на порядок меньше, чем для более тяжелых элементов. Большинство имеющихся в продаже рентгеновских трубок имеют окна толщиной примерно 1 мм. В этих условиях пропускательная способность K -края поглощения алюминия уменьшается в 10^{12} раз. Излучение, которое является наиболее эффективным для возбуждения флуоресценции,

*) Очень хорошо себя зарекомендовал, например, метод предварительного обогащения проб с помощью ионообменных смол и метод хроматографии на бумаге. Таким образом, удалось определять $10^{-4}\%$ титана и $10^{-5}\%$ железа (с относительной ошибкой 10 и 20% соответственно), в сточных водах⁹⁹ — $10^{-5}\%$ U (с ошибкой 3—5%), до 0,1 мкг ThO_2 ¹⁴⁰, ~2 мкг/мл циркония¹⁴¹, микрограммовые количества осмия¹⁴², цинка, галлия, индия¹⁴³ и мышьяка¹⁴⁴. При определении от 10 до 100 мкг свинца, висмута, ртути и серы (с ошибкой, не превышающей 10%) обогащение может проводиться методом электрофореза¹⁴⁵. (Прим. ред.)

**) В последнее время рентгеноспектральный метод анализа все чаще используется для контроля и регулирования технологических процессов¹⁴⁶⁻¹⁵⁰, для контроля состава сталей¹⁵¹, содержания меди в латуни¹⁵²; на обогатительных фабриках¹⁵³⁻¹⁶⁴ для непосредственного определения элементов в пульпе, продуктах флотации, продуктах обогащения руд¹⁵⁵ и различных концентратах; для дозировки флотореагентов и т. д. При этом содержание определяемого элемента (например, меди в продуктах флотации^{156,157}) может изменяться от 0,06 до 35%. Длительность одного определения не более 2 мин. Имеются примеры успешного использования методов рентгеноспектрального анализа непосредственно для решения проблемы автоматизации различных производств¹⁶⁰⁻¹⁶⁵. (Прим. ред.)

почти полностью поглощается окном. Слюдяное окно толщиной 0,12 мм, покрытое слоем бериллия 0,05 мм, применяется во многих рентгеновских трубках, которые используются в опытах по дифракции. Возвращаясь к рис. 12, мы видим, что слюда толщиной 0,12 мм поглощает очень сильно. Отпаянные рентгеновские трубки для микрорадиографии производятся с бериллиевыми окошками толщиной 0,05 мм («Philips Electronics, Mt. Vernon, N. Y.»). Такие трубки обладают большим преимуществом в эффективности для возбуждения алюминия, но еще остаются очень слабыми для натрия.

Бомбардировка α -частицами — очень эффективное средство возбуждения мягкого рентгеновского излучения. В отличие от электронной бомбардировки, при которой наряду с характеристическим излучением возбуждается и непрерывный спектр, при возбуждении α -частицами наблюдается почти чисто линейчатый спектр. Полониевый источник в 100 микроюри может вызвать интенсивное возбуждение линии $Al K_{\alpha}$, причем скорость счета на выходе пропорционального счетчика, помещенного в непосредственной близости от образца, равна нескольким тысячам импульсов в секунду.

На рис. 24 приведена кривая распределения амплитуды пропорционального счетчика для линии $Al K_{\alpha}$ в случае, когда полоний помещен непосредственно на алюминиевый диск. Если диск покрыт тонкой пленкой «Saran Plastic», то вместе с линией $Al K_{\alpha}$, проходящей через пленку, в спектре появляется линия $Cl K_{\alpha}$ от пленки «Saran». Обе кривые построены в произвольном масштабе и не показывают ослабления линии $Al K_{\alpha}$ пленкой «Saran».



Рис. 24. Кривые распределения амплитуды от алюминиевого диска, покрытого полонием (кривая A) и после покрытия пленкой из пластмассы «Saran» (кривая B).

Шкала интенсивности произвольная.

VIII. АНАЛИЗ МИКРООБЪЕМОВ ВЕЩЕСТВА

Часто возникает проблема анализа мельчайших областей неоднородных образцов. В макром химическом анализе эта процедура требует извлечения мелких кристаллов из минерала, выделения карбидов из стали или различных мелких включений из основной массы. Только после проведения этой трудоемкой операции и накопления достаточного количества материала можно использовать обычную аналитическую методику. Такой метод концентрации можно использовать и в рентгеновском анализе. После того как достаточное количество материала извлечено, его можно навести на пленку для анализа в спектрографе с плоским кристаллом или наклеить на тонкий капилляр или нить для использования в фокусирующем приборе. Однако рентгеновский метод можно применить и непосредственно для анализа малых областей образца. Луч, выходящий из рентгеновской трубки, можно направить через канал с малой апертурой таким образом, чтобы облучать изолированный участок образца. Облучаемое пятно может быть помещено на фокусирующий круг спектрографа с изогнутым кристаллом. Перемещением образца вдоль пучка можно произвести анализ образца. Размер пятна может иметь диаметр порядка 0,5 мм и при этом достаточную интенсивность спектра для быстрого анализа.

Адлер и Аксельрод¹⁹ с большим успехом применили эту технику к анализу мелких кристаллов, зондируя образцы минералов и смесей минералов в форме шлифов.

Значительно более изящным методом для изучения сегрегации, диффузии и фазового состава в микромасштабе является метод анализа проб в микрообъеме. Первый такой прибор для рентгеновского анализа был сконструирован Кастеном во Франции несколько лет назад. Предшественником этого прибора был электронный микроскоп. В микроанализаторе электроны с нагретого катода или полученные в результате автоэлектронной эмиссии фокусируются в пятно размером около 1 мк на поверхности образца. Вторичные электроны, эмиттируемые с поверхности в точке бомбардировки, собираются электростатически на люминофор фотоумножителя. Так как образец передвигается по отношению к пучку, в результате модуляции тока вторичной эмиссии получается точное изображение образца. Вместо собирания вторичных электронов Кастен изучал характеристическое рентгеновское излучение, возбуждаемое в различных точках антикатада, используя при этом фокусирующий рентгеновский спектрограф и счетчик Гейгера для измерения интенсивности. Анализ выполнялся точка

за точкой передвижением образца относительно электронного луча *). В настоящее время, возможно, имеется дюжина приборов, используемых для анализа микрообъемов веществ в различных лабораториях Европы и США. Конструкция этих приборов в основе своей аналогична **). Диаметр фокального пятна можно уменьшить до 1 мк. Образец может исследоваться или движением его относительно луча, или при смещении луча электрически вдоль неподвижного образца. Наблюдение за областью взаимодействия электронного луча с образцом осуществляется в оптическом микроскопе. Большая интенсивность прямого возбуждения по сравнению с флуоресценцией дает возможность работать с током пучка порядка 10^{-7} а и получать при этом скорость счета порядка 10 000 имп/сек для элементов с атомными

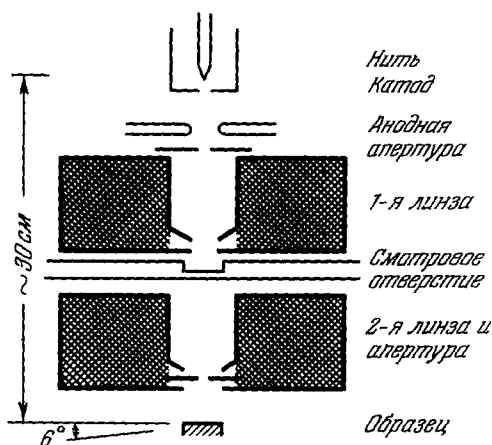


Рис. 25. Электроннооптическая система для электронного микроанализатора.

Двухступенчатая фокусировка уменьшает сечение изображения нити катода в 125 раз, создавая размер пятна диаметром ~ 1 мк.

кусному расстоянию второй линзы можно получить рабочее расстояние между нижней поверхностью полюсного наконечника и поверхностью образца в 15 мм. При диаметре нити 0,1 мм сечение изображения имеет диаметр между 50 и 150 мк. Если расстояние объекта и изображения от первой линзы соответственно 100 и 4 мм, то уменьшение первой ступени равно $25\times$. Соответствующие расстояния от второй линзы 100 и 20 мм; следовательно, уменьшение $5\times$. Общее уменьшение размера изображения, таким образом, равно $125\times$, и ожидаемая величина пятна будет от 0,4 до 1,2 мк. Предел величины пятна определяется сферической и хроматической абберациями, а также астigmatизмом линз, и практически он имеет величину порядка 1—3 мк. Столик с образцом должен точно передвигаться, чтобы обеспечить воспроизводимость положения с точностью 1—2 мк. Два дифференциальных винта точно перемещают образец вдоль двух перпендикулярных направлений.

Для освещения образца (рис. 26) свет пропускают через стержень из плексигласа к сферическому зеркалу *C*, которое направляет луч на образец. Свет, отраженный от образца плоским зеркалом, посылается через подвижную линзу *E* в оптиче-

*) Более точно микроанализатор позволяет проводить рентгеноспектральный анализ шлифа «в точке» на несколько элементов или исследовать распределение одного из них вдоль выбранного направления. В последнем случае шлиф перемещается под электронным пучком в определенном направлении, одновременно осуществляется автоматическая запись интенсивности аналитической линии элемента. Для определения абсолютного содержания элемента в выбранной точке шлифа интенсивность его аналитической линии сравнивается с интенсивностью той же линии элемента в эталоне. Теоретические основы метода анализа «в точке» рассмотрены в работах ^{165, 166}. (Прим. ред.)

**) В СССР описываемые микроанализаторы впервые изготовлены в лабораториях ИМЕТа и ГОИ ¹⁶⁷⁻¹⁷⁰. Особенностью первого из этих приборов является использование для разложения и формирования рентгеновского спектра схемы фокусировки по Дюмонду ¹⁶⁷. В настоящее время отечественной промышленностью ¹⁷¹ освоен выпуск приборов для рентгеноспектрального микроанализа. Разработаны также упрощенные модели подобных приборов, пригодные для проведения микроанализа как в вакуумной, так и в невакуумной областях спектра ¹⁷². (Прим. ред.)

проникает в образец только на глубину 1—2 мк, которая зависит от приложенного напряжения. Это ограничение области возбуждения тонким поверхностным слоем — полезный эффект, позволяющий применять этот метод для анализа коррозионных покрытий. Так как сечение пучка очень мало, рассеяние тепла на мишени очень велико и разрушение от перегрева незначительно даже в случае неметаллических образцов.

На рис. 25 показано устройство составной части анализатора микрообъемов веществ в Морской исследовательской лаборатории США (NRL) ²¹. Источником электронов являлась тонкая нить, смонтированная в электронной пушке. Постоянная разность потенциалов стабилизировалась с точностью 0,01%, электроны ускорялись от 10 до 50 кэВ. Изображение нити катода фокусировалось с помощью двух магнитных линз в пятно размером около 1 мк. Первая из используемых линз имела фокусное расстояние от 2 до 20 мм, вторая — 1,7 см. Благодаря большому фо-

ский микроскоп *), помещаемый вне камеры. Это устройство очень простое и дает оптическое разрешение от 2 до 3 μ (**). Для более высокого разрешения Кастен использовал отражательный микроскоп, смонтированный коаксиально по отношению к предметной магнитной линзе. Рентгеновский луч выходит из камеры через бериллиевое окошко, и его можно проанализировать вне вакуума. Кастен применял спектрограф с изогнутым кристаллом в вакуумной камере, соединенный с электроннооптическим умножителем. Такое устройство позволяет анализировать более легкие элементы, радиация от которых поглощается сильнее воздухом, чем бериллиевым окошком. Рентгеновский спектрограф можно изготовить с разверткой или в виде многоканального прибора, который может быть построен на заданное число анализируемых элементов. Последний прибор более удобен для решения большинства проблем, так как элементарный состав обычно известен и исследуется только изменение состава в микрообъемах образца. В приборе NRL применяются как отражательные кристаллы, так и кристаллы «на пропускание», как это показано на рис. 27. Расходящийся пучок излучения от активной точки анода можно разложить кристаллом, работающим «на пропускание». Выходящий пучок рассеивается еще больше, поэтому желательно применять детектор с широкой апертурой или, если нет подходящего, увеличить число детекторов с маленькими окнами и тем самым охватить по возможности большую часть пучка. Кристалл «на пропускание» обладает преимуществом по сравнению с кристаллом, работающим «на отражение», для атомных номеров выше 40. Он дает возможность выиграть в интенсивности на порядок величины просто за счет использования более широкого конуса радиации, исходящей из анода.

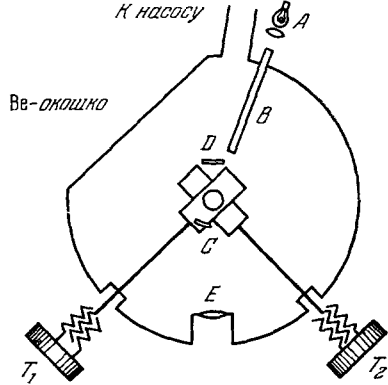


Рис. 26. Камера для образцов микроанализатора.

Образец перемещается в двух взаимно перпендикулярных, направлениях параллельных поверхности образца, с помощью двух дифференциальных винтов T_1 и T_2 . Оптический осветитель состоит из лампы A , плексигласового штатива B и вогнутого зеркала C . Зеркало C концентрирует луч на образец. Освещенное пятно отражается от D и через прозрачную линзу E направляется в оптический микроскоп 21 .

Вместо спектрографа можно использовать пропорциональный счетчик с амплитудной дискриминацией в том случае, когда анализируемые элементы отличаются друг от друга больше чем на два атомных номера. В некоторых случаях для этого достаточно простой фильтрации. Например, Мекрес ²² использовал никелевый фильтр для удаления линий $Zn K_{\alpha}$ и K_{β} при анализе по линии $Cu K_{\alpha}$ фазовых соотношений границы раздела в медно-цинковых системах. Кослетт и Данкамб ²³ с помощью пропорционального счетчика с амплитудной дискриминацией использовали технику анализа микрообъемов вещества, чтобы получить изображение образца на экране катодолучевой трубки в характеристических лучах каждого из элементов, входящих в состав образца ***).

Приготовление образцов для их анализа ****) в микроанализаторе основано на несколько иных соображениях, чем для метода флуоресцентного возбуждения. Слабая

*) Используемые в микроанализаторе оптические микроскопы, необходимые для наведения электронного зонда на определенное место шлифа, вследствие высокой локальности анализа должны обладать достаточно большим увеличением ($\sim 300-400\times$). (Прим. ред.)

**) Высокая локальность метода микроанализа предъявляет ряд специфических требований к электроннооптической схеме микроанализаторов, которая в приборах различных типов удовлетворяется по-разному и с разной степенью совершенства. (Прим. ред.)

***) Эта работа, представляющая собой дальнейшее развитие идеи микроанализатора Кастена, привела к созданию новых, так называемых растровых микроанализаторов, в которых электронный зонд обегает заданную площадь поверхности анализируемого образца и позволяет наблюдать на экране телевизора увеличенную (более чем в 10 раз) картину распределения химических элементов на поверхности металлографического шлифа. (Прим. ред.)

****) При рентгеноспектральном анализе микросостава вещества, а также при изучении распределения в шлифе многих элементов, входящих в состав сплавов в широком интервале концентраций, очень осложняется вопрос о приготовлении эталонов (их требуется большое число, и эталоны должны быть строго гомогенными по объему). Для сложных многокомпонентных систем приготовление таких эталонов практически невозможно. Предложенная Кастеном ¹³⁶ методика введения поправок, основанная на съемке спектра под различными углами выхода излучения из анода, хотя и упрощает

проводимость образца может привести к его перегреву и испарению. Если поверхность не отшлифована, то ее неровности могут привести к очень сильному поглощению излучаемой ею рентгеновской радиации. Если образец не проводящий, он должен быть

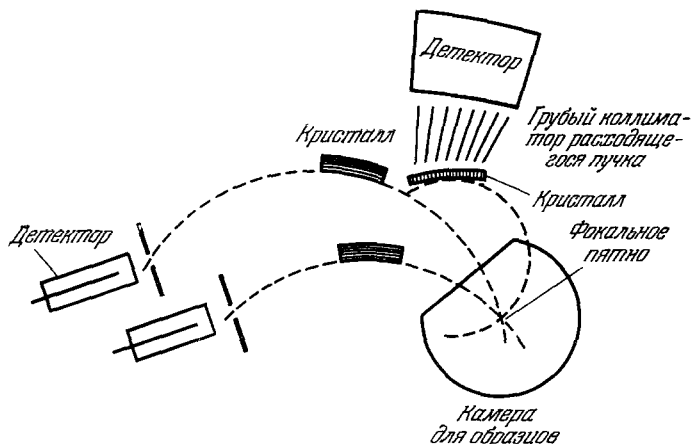


Рис. 27. Расположение кристаллов и детекторов в многоканальном микроанализаторе для анализа характеристических лучей от фокального пятна.

Показаны два кристалла, работающие «на отражение», и один — «на пропускание»¹⁸.

покрыт тонким слоем проводящего материала. Техника получения реплик такова же, как и в электронной микроскопии. Чтобы избежать разрушения электронным пучком подложек из пленок коллодия, Биркс предложил заменить его мягким алюминием.

После травления образца, включения извлекаются путем прессования совместно с образцом полированной поверхности мягкого алюминия. При этом включения внедряются в алюминий.

При размере пятна в 1 мк и глубине проникновения порядка 1 мк найдено, что метод анализа микрообъемов вещества позволяет определять в образце (локальная чувствительность) 10^{-13} — 10^{-14} г анализируемого элемента. Многочисленные применения этой техники описаны в ряде работ, в частности Кастеном и сотрудниками во Франции и Бирксом и его со-

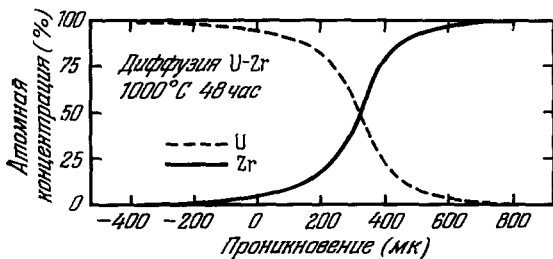


Рис. 28. Зависимость изменения концентрации по глубине в системе уран—цирконий после диффузии в течение 48 часов при 1000°C ²⁴.

трудниками по NRL в США. Этот метод является одним из самых простых и многообещающих для изучения взаимной диффузии*). Изучение диффузии сравнительно сложно как химическим методом, так и методом электролитического растворения последовательных слоев или методом радиоактивных индикаторов. Индикация диффузии с помощью рентгеновского излучения в микроанализаторе производится быстро и с большой точностью. На рис. 28, взятую из работы Кастена²⁴, представлена кривая зависимости концентрации по глубине урано-циркониевого сплава после его термической обработки в течение 48 часов при 1000°C . Из этой кривой Кастен определил коэффициент диффузии, его изменение с концентрацией и энергию активации. В NRL метод анализа микрообъемов вещества был успешно применен

эталонирование, тем не менее достаточно сложна. Поэтому большой интерес представляет безэталонный метод проведения количественного анализа состава, предложенный в¹⁷³ и проверенный автором на двухкомпонентных сплавах, но который, по-видимому, можно распространить и на более сложные многокомпонентные системы. (Прим. ред.)

*) См. примечание редактора перевода в конце статьи на стр. 704. (Ред.)

для измерения основных констант процесса диффузии. Возможно измерять увеличение скорости диффузии цинка на границе двух «зерен» меди. Вся область диффузии простирается на площадь только $50 \times 100 \text{ мк}^2$, тем не менее возможно составить контурную карту состава и рассчитать коэффициенты диффузии. Было показано, что диффузия по границам зерен идет в 100 000 раз быстрее, чем диффузия по зернам. Другим интересным применением метода, описанного Бирксом¹⁸, является выщелачивание хрома с поверхности трубки из нержавеющей стали, обработанной расплавленным литием. Трубка была разрезана и покрыта серебром, чтобы края ее не были искажены при полировке.

Результаты исследования с помощью микроанализатора приведены на рис. 29. Они показывают, что хром выщелачивается из стали до глубины примерно 8 мк от внутренней поверхности.

IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассматриваемый в этом кратком обзоре вопрос ограничен практическими аспектами наиболее популярных методов современного рентгеновского анализа, использующего эмиссионные спектры. Абсорбционная спектроскопия с успехом применяется при исследованиях нефти, но число аналитических методов относительно невелико*). Недавно вновь возник интерес к изучению тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения и ее зависимости от химической связи**). Обсуждение проблемы отношения между тонкой структурой рентгеновских спектров поглощения и кристаллической структурой, энергией электронной связи в твердых телах, а также природой примесей в них выходит за рамки настоящей статьи. Однако нет сомнения, что при дальнейшем изучении этого явления выявится много областей его практического применения.

Примечания редактора перевода. К стр. 693. 1. В настоящее время благодаря большому прогрессу, достигнутому в области дозиметрической и электронно-счетной аппаратуры, и появлению удобных в эксплуатации амплитудных анализаторов стали интенсивно развиваться бескристалльный метод (БМ), в котором вместо рентгеновской трубки эффективно используются радиоактивные источники возбуждения рентгеновского спектра⁴³⁻⁴⁹. Достаточно хорошее разрешение излучения от элементов с близкими атомными номерами в этих устройствах обычно достигается применением дифференциальных фильтров. Были проанализированы⁴⁹ также возможности и способы использования амплитудных анализаторов в сочетании с пропорциональными и сцинтилляционными счетчиками. БМ анализ нашел себе применение при анализе сплавов Cu — Zn и Al — Si⁴⁴ и был успешно использован⁴⁸ для определения толщины и химического состава Fe — Ni-покрытий. При работе с Fe- и Ni-фильтрами таким путем удавалось обнаружить до 10^{-9} г железа и никеля с максимальной относительной ошибкой определения 2,5%. Заслуживает упоминания, что с помощью специальных приемов⁴⁶ удается значительно улучшить разрешение анализа БМ. В качестве генераторов рентгеновского излучения могут быть использованы как β -, так и γ -активные элементы. Известны конструкции β -источников, дающие возможность возбуждать характеристическое рентгеновское излучение непосредственно как β -частицами (аналог рентгеновских трубок с первичным методом возбуждения), так и тормозным излучением, возникающим при торможении β -частиц в экране-оболочке, окружающем источник (аналог флуоресцентного возбуждения рентгеновских лучей). В работе⁵¹, например, K-излучение свинца и олова возбуждалось β -частицами от источников ^{32}S (170 кэв) и ^{32}P (1700 кэв). Полная сводка работ по использованию β -частиц для возбуждения рентгеновских лучей дана в⁵¹. В некоторых случаях можно использовать для анализа рентгеновское излучение, возникающее в результате распада путем K-захвата. Такое применение нашел искусственный изотоп ^{55}Fe при определении серы в продуктах переработки нефти⁵², а также хлора и брома в органических жидкостях⁵³. Источник

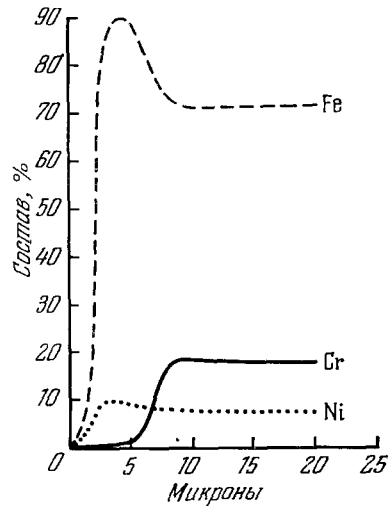


Рис. 29. Кривая зависимости концентрации железа, хрома и никеля от расстояния от поверхности в трубке из нержавеющей стали 18-8 после воздействия жидкого лития.

Хром исчезает на глубине 5—8 мк¹⁸.

*) Относящуюся к этому вопросу литературу см. в работе¹⁷⁴. (Прим. ред.)
 **) См. примечание редактора перевода на стр. 705. (Ред.)

^{55}Fe может быть, кроме того, использован для возбуждения характеристического излучения легких элементов⁵⁴. Широкое применение получили в настоящее время искусственные радиоактивные изотопы ^{204}Tl и особенно ^{170}Tl , который распадается путем β - γ -распада и может являться источником первичного γ - и рентгеновского излучения и отчасти β -излучения. Конструкция ядерных генераторов для флуоресцентного рентгеноспектрального анализа и некоторый практический опыт их использования описаны, например, в^{55, 40}.

Тулиевый радиоактивный источник иногда⁴⁵ сочетают с дифференциальными фильтрами, которые вместе со сцинтилляционным спектрометром служат для выделения и измерения характеристического рентгеновского излучения. Этот метод и созданная для его осуществления установка были применены для анализа руд, концентратов и минералов на содержание Zr, Nb, р. з. э, Ta и других элементов.

Позднее на базе источника ^{170}Tl был разработан⁵⁶ также экспрессный абсорбционный метод анализа порошковых проб и растворов на большое число элементов (Cu, Zn, Y, Sn, W, U и др.), основанный на использовании скачка поглощения определяемого элемента.

2. Существует два основных способа рентгеноспектрального анализа: методы внешнего и внутреннего стандарта^{42, 57, 58}. Первый из этих приемов особенно прост и удобен при анализе больших партий проб сходного состава при отсутствии в пробе так называемых мешающих элементов. Анализ проводится по градуировочным графикам, построенным на основании стандартов, состав которых близок или совпадает с таковым у образцов.

Таким образом, можно довести производительность анализа до 50—100 определений в рабочий день с точностью от 3 до 10% (в зависимости от присутствия или отсутствия в пробах мешающих элементов). Для учета и исключения влияния мешающих элементов используют различные методы: введение поправок⁵⁹⁻⁶², разбавление⁶³⁻⁶⁶ или сплавление⁶⁷⁻⁷¹ проб. Иногда уменьшают влияние состава проб применением весьма тонких излучателей⁷²⁻⁷⁷. Однако это неизбежно приводит к снижению чувствительности определений. Некоторые авторы⁷⁸ рекомендуют проводить анализ, используя серию тонких образцов одинаковой толщины, добавляя их послойно друг к другу. В этом случае влияние состава можно уменьшить путем графической интерполяции результатов определения на нулевую толщину. При определении малых количеств нескольких примесей проводят анализ путем добавки одного из анализируемых элементов⁷⁹⁻⁸¹. Для учета различия поглощающей способности проб и стандартов вводят поправки на массовые коэффициенты аналитических линий в анализируемых материалах. Влияния эффекта избирательного возбуждения тем не менее таким методом учесть нельзя. Абсорбционные поправки вводятся различным образом⁸²⁻⁸⁶, и в некоторых случаях этот процесс можно облегчить использованием различных вспомогательных градуировочных кривых и номограмм.

Для анализа проб, содержащих элементы, взаимно влияющие на интенсивность их аналитических линий, иногда применяется так называемый «метод калибровки»⁸⁷⁻⁹⁵. На практике этот метод неприемлем для анализа образцов сложного состава (таких, например, как минералы, породы и продукты их технологической переработки). Его использовали при анализе двух-, трех- и четырехкомпонентных систем в предположении о монохроматичности первичного пучка лучей и считают, что в ходе анализа возможно измерение интенсивности линий всех элементов пробы. В более сложных случаях (полихроматическое излучение и наличие избирательного поглощения) линейное приближение, используемое в описанных работах, оказывается справедливым лишь в узких пределах изменения состава пробы⁸²; входящие в расчет коэффициенты оказываются не постоянными, а зависящими от состава пробы. Недавно было показано, что при анализе смеси соединений Ni, Zr, Ge и Mo очень полезным является применение одного кольцевого стандартного образца⁹⁴ для всех определяемых элементов. Это же самое и в работе⁹³.

В некоторых частных случаях анализа (например, при определении одного тяжелого элемента в среде, состоящей из легких элементов) полезным оказывается использование рассеянного излучения. Таким путем определялось, например, содержание урана (5—6 г/л) в разбавленных водных растворах азотной кислоты⁹⁶ с ошибкой 0,7 отн. % или содержание углерода в различных углеводородах⁹⁷. Погрешность и в этом случае не превосходила 1%.

Методы рентгеноспектрального анализа с внутренним стандартом позволяют полностью устранить влияние химического состава проб.

Существенным является выбор элемента сравнения^{70, 98-105} и способа его введения в анализируемую пробу. Например, если на предварительной стадии анализа используется химическое концентрирование или обогащение с помощью ионообменных смол, внутренний стандарт обычно вводят в раствор, из которого в дальнейшем ведется выделение и концентрирование группы исследуемых элементов. При практической реализации описываемых методов анализа большое распространение получило использование рассеянных лучей и, в частности, метода стандарта-фона. Теория этого метода и необходимые справочные материалы изложены в¹⁰⁶⁻¹¹⁰. Пробы с большим

содержанием определяемого элемента обычно разбавляют в отношении 1 : 10. Метод стандарта-фона с успехом использовался для определения Zn, Ba, P, S и Cl¹¹¹, Nb, Zr, Ge в твердых материалах⁶⁵ и растворах¹¹⁴, а также при анализе растворов на содержание Cu, Ni, S¹⁰⁹, Mo, Nb, Zr¹⁰³, Ta, W, Nb, Zr¹¹², W, Mo¹¹³ и др.

3. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ растворов в последнее время получил широкое развитие¹¹⁴. Он пригоден для анализа любых растворов: водных и неводных, истинных и коллоидных^{115, 116}. С его помощью легко осуществляется анализ в процессе химического производства (в потоке), автоматизация этого производства, повышается скорость и точность определения. Это связано со следующими особенностями метода: он 1) обеспечивает наилучшее усреднение состава по всей пробе для руд и других неоднородных материалов и равномерное распределение по ее объему элемента сравнения, 2) позволяет использовать единую схему анализа кусков металла, породы, опилок, стружек, проволоки и др. объектов; 3) прямолинейность градуировочного графика, которая обычно достигается при надлежащем разбавлении проб, позволяет при проведении анализа ограничиться минимальным числом стандартов. Вместе с тем с разбавлением связан ряд недостатков метода, и в первую очередь повышение порога чувствительности и возрастание времени счета. Иногда это приводит не к повышению, а к понижению чувствительности и точности анализа. Условия, обеспечивающие оптимальные условия проведения анализа растворов (оптимальное разбавление, влияние разбавления на порог чувствительности и др.), рассмотрены в работе¹¹⁷.

В качестве источников первичного рентгеновского излучения при анализе растворов хорошо зарекомендовали себя мощные рентгеновские трубки типа БХВ-1¹⁰⁴. Кювета для анализа растворов обычно изготавливается из дюралюмина, дно ее служит бериллиевая фольга или тонкая пленка из «майлара». На внутреннюю поверхность кюветы обычно наносят кислотостойкое покрытие, предохраняющее ее от действия кислот. Для повышения точности определений перед счетчиком удобно располагать две щели. Одну из щелей настраивают на аналитическую линию определяемого элемента, вторая служит для измерения интенсивности рассеянного излучения или интенсивности линии элемента внутреннего стандарта. Перед щелями располагают заслонку, которая с частотой ~ 100 раз в минуту последовательно открывает и закрывает каждую щель. Синхронно с этим включаются пересчетные схемы таким образом, чтобы они поочередно измеряли интенсивность рентгеновских лучей, проходящих через каждую из щелей. Для исключения влияния состава растворов на результаты анализа его проводят либо по методу внешнего стандарта с введением поправки по уровню рассеянного излучения или, в тех случаях, когда состав растворов сильно изменяется, по методу добавки или путем введения внутреннего стандарта. Иногда удается проводить экспрессный анализ, основанный на поглощении рассеянного излучения, прошедшего через образец¹¹⁸. При рентгеноспектральном анализе растворов могут возникать специфические ошибки, вызванные изменением объема длительно облучаемой жидкости из-за ее нагревания. Для их устранения жидкость с кюветой охлаждается¹¹⁹.

Другая специфическая для анализа растворов ошибка может быть связана с возможностью наложения на аналитические линии определяемых элементов когерентного или комптоновского рассеяния, возникающих при взаимодействии первичного излучения с атомами основы¹²⁰⁻¹²³. Влияние комптоновского рассеяния растет с уменьшением атомного номера вещества основы. Поэтому рассматриваемые помехи особенно велики при определении элемента в легких веществах. По¹²³, например, при определении тантала в легких основах и вольфрамовом аноде на линии Ta L_{α} и Ta L_{β} накладываются линии комптоновского рассеяния вольфрама. Аналогичную картину можно наблюдать при определении Nb и Zr с молибденовым анодом. Затруднения, возникающие в связи с комптон-эффектом, устраняются выбором подходящего материала первичного излучателя.

4. Рассмотрение физических процессов возбуждения спектров флуоресценции проведено в работе¹²⁴. Данные об эффективности возбуждения K-серии элементов от ²²Tl до ⁴⁷Ag приведены в¹²⁵. Нахождение зависимости интенсивности аналитической линии элемента от его содержания в образце в общей форме затруднительно. Это объясняется несколькими обстоятельствами. Прежде всего возбуждение проводится обычно неоднородным смешанным первичным излучением, которое проникает в анализируемый образец на значительную глубину (в отличие от электронов в случае первичного возбуждения). Это приводит к тому, что атомы вещества в пределах всего эффективного слоя подвергаются воздействию как первичных, так и вторичных рентгеновских лучей, идущих из толщи излучателя. При этом оказывается необходимым учитывать как общее ослабление радиации, так и эффект селективного поглощения и возбуждения атомов пробы вторичным излучением отдельных составляющих вещества. Неблагоприятно для расчета складываются и геометрические условия задачи, так как анализируемая проба облучается широким пучком расходящихся лучей, источник которых имеет сравнимые с образцом размеры и находится в непосредственной близости от него. Тем не менее в литературе были рассмотрены примеры частного решения

задачи: для случая возбуждения монохроматическим пучком — в ⁴², 87–90, ¹²⁶, для случая слабого и сильного избирательного возбуждения — в ¹²⁷. Наиболее сложный случай возбуждения неоднородным излучением рассмотрен в ⁸². В этой же работе предлагается прием количественной оценки эффективной длины волны полихроматического первичного пучка при возбуждении спектра флуоресценции образца сложного химического состава.

В недавно опубликованной работе ¹²⁸ было показано, что использование при проведении рентгеноспектрального анализа излучения, рассеянного от анализируемого образца, позволяет частично компенсировать влияние на результаты анализа таких факторов, как состав наполнителя, изменение режима работы рентгеновской трубки и состояние пробы. Рассеянное излучение можно с успехом использовать также для определения относительного массового коэффициента ослабления пробы.

5. На точность рентгеноспектрального анализа оказывают влияние три группы погрешностей: 1) погрешности, связанные с работой аппаратуры, 2) погрешности, связанные с неоднородностью проб и изготовлением излучателя и 3) погрешности, возникающие при измерении интенсивности радиации.

Погрешности первой группы могут быть значительно уменьшены путем применения так называемого метода контрольного сигнала ¹²⁹. Для уменьшения второй группы ошибок применяют различные способы препарирования проб перед анализом: тонкое истирание с карбидом кремния ¹⁰¹, сплавление с различными флюсами и последующим измельчением пробы в порошок и брикетирование ⁶⁸, ⁶⁹, ⁶³, ^{130–133}, осаждение из эмульсий ¹⁰², перевод пробы в раствор. Сплавление может применяться не только для порошковых материалов, но и для металлов и сплавов ¹³³. Это позволяет иногда повысить точность определений в два и более раз. Погрешности, связанные с детектированием и измерением интенсивности излучения, можно уменьшить путем статистического анализа проблемы и выбора оптимальных условий анализа, оптимального времени счета импульсов ¹³⁴, ширины щели приемника ¹³⁵, учета наложения линий ¹⁰¹, ¹³⁶, использования надлежащих кристалл-анализаторов ¹³⁷ и детекторов излучения ³⁸ и т. д.

Важную роль играет также стабилизация источников питания рентгеновских трубок, использование мониторов и многоканальных спектрометров.

К стр. 694. Зависимость интенсивности линий рентгеновского спектра от крупности частиц порошковой пробы исследовалась экспериментально и теоретически в большом числе работ ¹³⁸. Было показано, что интенсивность линий, кроме размеров частиц, зависит и от соотношения коэффициентов поглощения линии в пробе и отдельной частице, содержащей определяемый элемент. Влияние крупности частиц образца сказывается тем сильнее, чем больше степень разбавления материала, содержащего определяемый элемент. Для устранения систематических ошибок определения следует стремиться работать с тонкими порошками. Однако понятие «тонкий» не имеет абсолютного смысла. Для данной пробы оно зависит от области длин волн, в которой проводится анализ. При анализе танталниобатов, например при определении Nb, пробу можно считать тонкой, если размер ее зерен не превышает 10 мк (т. е. < 300 м μ), а при определении тантала — менее 2–3 мк. При работе в длинноволновой области спектра рекомендуется принимать специальные меры для улучшения абсорбционной однородности порошкового образца. Это может быть достигнуто, например, путем сплавления проб или перевода их в раствор.

Некоторые теоретические и практические аспекты вопроса о точности и надежности рентгеноспектрального анализа в связи с проблемой разбавления проб подробно рассматриваются в работе ¹³⁸. Там же обсуждаются и методические вопросы, связанные с измельчением минеральных проб до различной степени крупности, выбором материала разбавителя и т. д.

К стр. 700. Высокая локальная чувствительность микроанализаторов, возможность выбора и строгая фиксация анализируемого микрообъема, автоматическая запись концентрационных кривых позволяют с помощью этих приборов быстро и надежно решать целый ряд вопросов, даже сама постановка которых ранее была невозможна из-за отсутствия количественных методов исследования микросостава ¹⁷⁴. К числу таких вопросов, кроме упомянутых автором исследований явления диффузии и выщелачивания металлов с поверхности изделий, относятся анализ фазового состава сложнолегированных сплавов, исследование степени их гомогенизации, изучение топологии распределения легирующих добавок в металлах, сплавах и полупроводниковых материалах, изучение перераспределения примесей в процессе старения, деформации или термической обработки металлических изделий и др. ¹⁶⁹, ¹⁷⁵. Очень эффективным оказался этот метод при исследовании состава фаз различных металлокерамических композиций ¹⁷⁶ и при изучении процессов, сопровождающих пайку некоторых жаропрочных сплавов ¹⁷⁷. Метод анализа микрообъемов вещества с успехом можно применять и при изучении неметаллических объектов в химии, минералогии, геохимии и метеоритике ¹⁷⁸, ¹⁷⁹.

Для минералогических работ при исследовании состава зерен и диагностики минералов иногда удобно использовать в аппаратном отношении более простой (хотя и менее локальный) флуоресцентный микроанализ ¹⁸⁰. Последний метод до сих

пор осуществляется в двух вариантах. В обоих случаях вырезанный диафрагмой узкий пучок рентгеновских лучей попадает на исследуемый образец и вызывает флуоресцентное излучение, исходящее из ограниченной области исследуемой пробы. Анализ излучения в первом варианте флуоресцентного микроанализа проводится с помощью кристалл-дифракционного метода¹⁸⁰, во втором — бескристалльным¹⁸¹. В первом случае недостаточна локальность анализа и мала чувствительность, во втором к этому прибавляется еще и малая разрешающая способность, которая допускает раздельное определение элементов с атомными номерами, отличающимися не менее чем на три единицы.

Значительного улучшения характеристик метода можно ожидать при замене полихроматического первичного излучения монохроматическим. Это, возможно, позволит с помощью бескристалльного метода регистрации спектра проводить раздельный анализ соседних элементов. Такая попытка была недавно осуществлена в⁴¹. В основу конструкции мощного монохроматора в приборе была положена схема светосильного аксиально-симметричного спектрометра, предложенного в¹⁸². Было испытано несколько вариантов экспериментального осуществления кольцевого кристалл-монохроматора. Наибольшую интенсивность монохроматического пучка удалось получить с помощью кристалл-анализатора из фтористого лития. На примере анализа германия, галлия и мышьяка было показано, что с помощью микроанализатора описанной конструкции удается осуществлять раздельное определение соседних элементов в их смеси.

К стр. 701. Этому вопросу посвящена большая литература. Основы метода изложены в ряде монографий^{125, 183, 184}. За последние годы были значительно усовершенствованы методы расчета и расщипровки тонкой структуры рентгеновских спектров¹⁸⁵⁻¹⁹⁰, развиты достаточно совершенные и разнообразные приемы исправления формы спектра на аппаратные искажения и ширину внутренних уровней атома⁴², а также создана разнообразная аппаратура достаточно высокой разрешающей способности в различных областях спектра^{38, 191-193}. Все это способствует превращению рентгеноспектрального метода в эффективное средство исследования химической связи в соединениях и особенно в твердых телах. С его помощью уже получены важные результаты в химии, металлургии и других разделах науки, исследующих свойства вещества. Метод применялся для определения потенциалов ионизации и поляризуемости атомов в соединениях¹⁸⁵, определения эффективных зарядов атомов в молекулах¹⁹⁴⁻¹⁹⁷, исследования характера гибридизации атомных функций¹⁹⁸⁻²⁰⁰. Использование этого метода для изучения химической связи в оксидах, карбидах, нитридах, гидридах переходных элементов, жаропрочных материалах, комплексных соединениях и полимерах, некоторых сегнетоэлектриках, различных магнитных материалах и, в частности, ферритах и др. позволило подойти к решению ряда важных вопросов материаловедения, а также подвергнуть непосредственной экспериментальной проверке некоторые физические представления, развивающиеся в этих областях знания.

Интересные результаты могут быть получены с помощью рентгеноспектрального метода исследования при изучении структуры энергетического электронного спектра в металлах и сплавах и его зависимости от состава сплава, температуры, а также химической природы и концентрации малых (в том числе и легирующих) примесей²⁰¹⁻²⁰³, которые, как известно, резко изменяют физические свойства чистых металлов и их сплавов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Friedrich, P. Knipping and M. Von Laue, *Interference Phenomena with Röntgen Rays*, K. Bayer, Akad. München Ber., 303 (1912).
2. W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* A88, 428 (1913).
3. H. G. J. Mosely, *Phil. Mag.* 26, 1024 (1913), 27, 703 (1914).
4. G. von Hevesy, *Chemical Analysis by X-Rays and its Applications*, New York, McGraw-Hill, 1932.
5. D. Coster and G. von Hevesy, *Nature (Lond.)* 111, 182 (1923).
6. W. H. Bragg, *Nature (Lond.)* 90, 572 (1913).
7. H. Friedman and L. S. Birks, *Rev. Sci. Instrum.* 29, 425 (1958).
8. L. S. Birks, E. J. Brooks and G. W. Gourlay, *Rev. Sci. Instrum.* 29, 425 (1958).
9. J. Taylor and W. Parrish, *Rev. Sci. Instrum.* 26, 367 (1955).
10. H. Friedman, *Proc. Inst. Radio Engrs.* 37, 791 (1949).
11. R. M. Doby, *Proc. Roy. Soc.* 73, 81 (1959).
12. F. Glaisse, *Canad. Dept. Mines and Tech. Survey Report PR*, 327 (1956).
13. M. Tomaino and A. De Pietro, *Norelco Reporter* 3, 57 (1956).
14. G. V. Dyroff and P. Skiba, *Anal. Chem.* 26, 1774 (1954).
15. W. T. Grubb and P. D. Zeman, *Nature (Lond.)* 176, 221 (1955).
16. M. B. Cavanaugh, *Naval Res. Lab. Rep.*, 4679 (1955).
17. T. N. Rhodin, *Anal. Chem.* 27, 437 (1955).

18. L. S. Birks, X-Ray Spectrochemical Analysis, New York, Interscience, 1959, стр. 89.
19. I. Adler and J. M. Axelrod, Econ. Geol. 52, 694 (1957).
20. R. Castaing, Thesis (Univ. of Paris, 1951).
21. L. S. Birks and E. J. Brooks, Rev. Sci. Instrum. 28, 709 (1957).
22. V. Macres, Office of Naval Research Conference, Washington, D. C., February 1958.
23. V. E. Cosslett and P. Duncumb, Nature (Lond.) 177, 1172 (1957).
24. R. Castaing, J. Philibert and C. Crussard, J. Metals (N. Y.) 9, 389 (1957).

ДОБАВЛЕНИЕ РЕДАКТОРА

25. Р. Роттер, М. Кланух, Изв. АН СССР, сер. физ. 24 (4), 371 (1960).
26. Р. Роттер, Зав. лаб. 30 (4), 436 (1964).
27. Intégrateur-enregistreur a compteur électronique pour spectrogoniomètre a rayons X, Instruments et labs, № 5, 3 (1958).
28. К. И. Нарбутт, Е. М. Фридман, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 136 (1956)
29. К. И. Нарбутт, Е. М. Фридман, Г. М. Николаенко, Изв. АН СССР, сер. физ. 25 (8), 936 (1961).
30. Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова, Ю. И. Стахеев, Зав. лаб. 30 (4), 420 (1964).
31. Ю. П. Симанов, В. К. Трунов, Зав. лаб. 27 (2), 180 (1961).
32. H. Lipson, J. Nelson, D. Riley, J. Scient. Inst. 22 (10), 184 (1945).
33. G. L. Gallagher, Phys. Rev. 88, 721 (1952).
34. G. Graf, H. Lascour, K. Seiler, Metalkunde 44 (3), 113 (1953).
35. А. П. Лукирский, М. А. Румш, Л. А. Смирнов, Опт. и спектроскопия 9 (4), 511 (1960).
36. А. П. Лукирский, М. А. Румш, И. А. Карпович, Опт. и спектроскопия 9, (5), 653 (1960).
37. М. А. Румш, А. П. Лукирский, В. Н. Щемелев, ДАН СССР 135 (1), 55 (1960).
38. А. П. Лукирский, Изв. АН СССР, сер. физ. 25 (8), 912 (1961).
39. W. J. Wedegrohl, Zs. anal. Chem. 180, 246 (1961).
40. К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский, И. С. Смирнова, Изв. АН СССР, сер. физ. 24 (4), 355 (1960); К. И. Нарбутт, С. М. Перельман, И. А. Прагер, В. А. Харлаков, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 430 (1963).
41. К. И. Нарбутт, Изв. АН СССР, сер. физ. 28 (5), 857 (1964).
42. М. А. Блохин, Методы рентгеноспектральных исследований, М., Физматгиз, 1959.
43. J. A. Soulls, W. L. Gordon, C. H. Shaw, Rev. Sci. Instrum. 27, 12 (1956).
44. T. Takashi, Rev. Sci. Instrum. 32, 364 (1961).
45. А. Я. Якубович, В. Ю. Залесский, Зав. лаб. 27, 713 (1961).
46. H. Rould, Compt. rend. 253, 641 (1961).
47. W. Kühn, Nukleonik 4, 30 (1962).
48. Р. Меске, Zs. analyt. Chem. 193, 241 (1963).
49. K. F. J. Heinrich, Advances in X-Ray Analysis 4, 370 (1961).
50. K. Liden, N. Starfelt, Ark. fys. 7 (18), 193 (1953).
51. Л. Рейффел, Р. Ф. Хамфриз, Сб. докладов иностр. ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 113.
52. H. K. Hughes, J. W. Welczewski, Anal. Chem. 26, 1889 (1954).
53. W. Seaman, H. C. Lawrence, H. C. Graig, Anal. Chem. 29, 1631 (1957).
54. L. Reiffel, Nucleonics 13 (3), 22 (1955).
55. А. Я. Якубович, Разведка и охрана недр 8, 29 (1958).
56. С. М. Пржиялговский, Абсорбционный анализ по скачку поглощения определяемого элемента с применением радиоактивного источника $Tu-170$ (канд. диссертация, ВИМС, Москва, 1964).
57. Э. Е. Вайнштейн, Методы количественного рентгеноспектрального анализа М., Изд-во АН СССР, 1951.
58. М. А. Блохин, Н. Ф. Лосев, Зав. лаб. 27 (9), 1091 (1961).
59. B. J. Mitchell, Anal. Chem. 30, 1894 (1958).
60. B. J. Mitchell, Anal. Chem. 32, 1652 (1960).
61. B. J. Mitchell, Anal. Chem. 33, 917 (1961).
62. F. R. Vareham, G. M. Fox, J. Inst. Metals 88, 344 (1960).
63. М. А. Блохин, Ш. И. Дуймакаев, Зав. лаб. 29 (9), 1061 (1963).
64. Н. Ф. Лосев, А. Н. Глотова, Сб. науч. трудов Иргиредмета, № 10 (1961).
65. В. П. Быков, И. В. Сорокин, Зав. лаб. 29 (9), 1074 (1963).
66. В. П. Быков, И. В. Сорокин, Зав. лаб. 27 (11), 1371 (1961).
67. R. Longobusso, Anal. Chem. 34, 1263 (1962).

68. P. Gu y, *Ingenieur (Canada)* **47**, 19 (1961).
69. W. Blanca, *An. Asoc. guim. argent.* **49**, 285 (1961).
70. R. Tertian, F. Gallin, *Melle. R. Geninascia, Rev. Univers. mines* **17**, 9 ser., № 4, 510 (1961).
71. J. E. Townsend, *Appl. Spectr.* **17**, 37 (1963).
72. T. P. Schreiber, A. C. Ottolini, J. L. Johnson, *Appl. Chem.* **17**, 17 (1963).
73. E. L. Gunn, *Anal. Chem.* **33**, 921 (1961).
74. А. Д. Бондарь, В. Н. Карев, А. П. Ключарев, А. Д. Николаичук, *Зав. лаб.* **28** (12), 1446 (1962).
75. H. A. Liebhafsky, E. H. Winslow, *Anal. Chem.* **30**, 580 (1958).
76. М. А. Блохин, В. Ф. Волков, *Зав. лаб.* **27** (9), 1058 (1961).
77. К. И. Нарбутт, И. Д. Беспалова, *Зав. лаб.* **24** (5), 617 (1958).
78. E. J. Felten, I. Fankuchen, J. Steigman, *Anal. Chem.* **31**, 1771 (1959).
79. Э. Е. Вайнштейн, Н. В. Туранская, *Ж. аналит. хим.* **4**, 323 (1949).
80. W. J. Campbell, *ASTM Spec. Technic. Publ.* **157**, 63 (1954).
81. W. J. Campbell, H. F. Carl, *Anal. Chem.* **29**, 109 (1957).
82. И. Ф. Лосев, Исследование способа внешнего стандарта при рентгеновском спектральном флуоресцентном анализе минерального сырья (канд. диссертация, Иркутск, 1960).
83. Н. Ф. Лосев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **24**, 476 (1960).
84. J. Hower, *Amer. Mineralog.* **44**, 19 (1959).
85. E. W. Kell, E. Solomon, *Anal. Chem.* **32**, 221 (1960).
86. M. L. Salmon, I. P. Blackledge, *Norelco Rept.* **3**, 68 (1956).
87. H. D. Burnham, J. Hower, L. C. Jones, *Anal. Chem.* **29**, 1827 (1957).
88. J. Scherman, *Spectrochim. Acta* **7**, 283 (1955).
89. J. Scherman, *ASTM, Spec. Technic. Publ.* **157**, 27 (1954).
90. H. J. Beattie, R. M. Brisseu, *Anal. Chem.* **26**, 980 (1954).
91. G. F. Noakes, *ASTM, Spec. Techn. Publ.* **157**, 57 (1954).
92. М. А. Блохин, В. А. Бикс, *Зав. лаб.* **27** (1), 31 (1961).
93. К. Низокава, Н. Гото, *Z. anal. Chem.* **193**, 346 (1963).
94. М. А. Блохин, В. В. Друзь, *Зав. лаб.* **29**, 1070 (1963).
95. М. А. Блохин, Ш. И. Дуймакаев, *Зав. лаб.* **30** (4), 425 (1964).
96. J. C. McCue, L. L. Bird, C. A. Ziegler, J. J. O'Connor, *Anal. Chem.* **33**, 41 (1961).
97. C. W. Dwiggin, *Anal. Chem.* **33**, 67 (1961).
98. R. L. Collin, *Anal. Chem.* **33**, 605 (1961).
99. J. N. Van Nickerk, J. F. Wet, F. T. Wybenga, *Anal. Chem.* **33**, 213 (1961).
100. McJuture, *Canad. Chem. Process* **44**, 42 (1960).
101. R. H. Heidel, V. A. Fassel, *Anal. Chem.* **30**, 913 (1961).
102. M. Herman, *Rev. Univer. mines* **17**, 9 Ser, 257 (1961).
103. B. J. Mittchell, H. J. O'Nea, *Anal. Chem.* **34**, 1620 (1962).
104. В. П. Быков, И. В. Сорокин, *Зав. лаб.* **29**, 1065 (1963).
105. E. A. Hakkiila, *Talanta* **6**, 46 (1960).
106. M. L. Salmon, *Advances in X-Ray Analysis* **3**, 139 (1960).
107. Z. H. Kalman, L. Heller, *Anal. Chem.* **34**, 946 (1962).
108. А. Н. Смагунова, Р. А. Белова, В. П. Афонин, Н. Ф. Лосев, *Зав. лаб.* **30** (4), 426 (1964).
109. T. J. Cullen, *Anal. Chem.* **34**, 812 (1962).
110. M. L. Salmon, *Advances in X-Ray Analysis* **4**, 433 (1961).
111. N. Spielberg, M. Bradenstein, *Appl. Spectroscopy* **17**, 6 (1963).
112. M. L. Tomkins, G. A. Borun, W. A. Fahlbusch, *Anal. Chem.* **34**, 1260 (1962).
113. K. R. Stever, J. L. Johnson, H. H. Heady, *Advances in X-Ray Analysis* **4**, 474 (1961).
114. М. М. Кахана, *Зав. лаб.* **26** (12), 1359 (1960).
115. G. Pish, A. Huffman, *Anal. Chem.* **27**, 1875 (1955).
116. G. L. Smithon, R. L. Eager, A. B. van Cleave, *Canad. J. Chem.* **37**, 20 (1959).
117. М. А. Блохин, Ш. И. Дуймакаев, *Зав. лаб.* **29** (9), 1061 (1963).
118. Г. И. Рехколайнен, *Зав. лаб.* **30** (6), 689 (1964).
119. W. D. Moak, *Anal. Chem.* **29**, 1762 (1957).
120. W. J. Campbell, M. Leon, W. Thatcher, *Solutions Techniques in fluorescent X-Ray Spectrography*, Bureau of Mines, Report of Investigations, 1957.
121. L. S. Birks, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 891 (1951).
122. C. M. Johnson, P. R. Stout, *Anal. Chem.* **30**, 1921 (1958).
123. E. J. Brooks, L. S. Birks, *Anal. Chem.* **29**, 1556 (1957).
124. М. А. Блохин, *Физика рентгеновских лучей*, 2-е изд. М., Гостехиздат, 1957.

125. L. S. Birks, *Spectrochim. Acta* **17** (2), 148 (1961).
126. J. Schermann, *Spectrochim. Acta* **6**, 466 (1959).
127. E. I. Suoninen, *Suomalaisen tiedekatemia toimii tuksia, Series VI, Physica* № 15, Helsinki, 1958.
128. П. А. Верховодов, Л. С. Горбатенко, *Зав. лаб.* **30** (6), 691 (1964).
129. Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова, Ю. П. Стахеев, *Зав. лаб.* **30** (4), 420 (1964).
130. H. J. Rose, I. Adler, F. J. Flangan, *Appl. Spectroscopy* **17**, 81 (1963).
131. G. Andermann, J. D. Allen, *Advances in X-Ray Analysis* **4**, 370 (1961).
132. G. Sundkvist, A. Olofsson, 5th Internat. Instrum. and Measurements Conf. **1**, 35 (1960).
133. Surin Sarian, H. Weart, *Anal. Chem.* **35**, 115 (1963).
134. В. И. Гольданский, А. В. Куценко, М. И. Подгорецкий, Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц, М., Физматгиз, 1959.
135. В. В. Друзь, *Зав. лаб.* **29** (9), 1078 (1963).
136. P. D. Zemanu, *Spectrochim. Acta* **16**, 736 (1960).
137. J. G. Parks, D. G. Plackmann, G. H. Weyer, *Advances in X-Ray Analysis* **4**, 493 (1961).
138. А. Н. Глотова, Н. Ф. Лосев, Т. Н. Гуничева, *Зав. лаб.* **30** (6), 685 (1964).
139. R. Westrik, *Rev. Univers. mines*, **17**, 9 ser., 279 (1961).
140. J. N. van Nickerk, F. W. E. Strelow, F. T. Wybenga, *Appl. Spectroscopy* **15**, 121 (1961).
141. G. R. Blank, H. A. Heller, *Norelko Rept.* **9**, 23 (1962).
142. R. Neeb, *Zs. anal. Chem.* **179**, 21 (1961).
143. E. Jackwerth, H. G. Kloppenberg, *Zs. anal. Chem.* **179**, 186 (1961).
144. E. Jackwerth, H. G. Kloppenberg, *Zs. anal. Chem.* **186**, 428 (1962).
145. P. E. Wenger, I. Kapitanidis, W. van Janstein, *Pharm. Acta (Helv.)* **37**, 472 (1963).
146. R. Rabot, R. Alegre, *Silicates industr.* **27**, 181 (1962).
147. F. H. Dörr, *Glastechn. Ber.* **34**, 175 (1961).
148. G. Andermann, J. D. Allen, *Advances in X-Ray Analysis* **4**, 414 (1961).
149. A. A. Chodos, *Advances in X-Ray Analysis* **4**, 370 (1961).
150. H. J. Korineck, *Rev. Univers. mines* **17**, 9 ser., 214 (1961).
151. R. Rerger, P. Decenleur, *Rev. Univers. mines* **17**, 9 ser., 207 (1961).
152. Е. Я. Овчаренко, В. А. Сотников и др., Доклад на Всесоюзном совещании по рентгеновской спектроскопии (Ереван, сентябрь, 1963).
153. J. R. Vogert, *Mining World* **22**, 32 (1960).
154. M. L. Fuller, P. E. McCarry, *Engng and Mining J.* **163**, 95 (1962).
155. W. Lucy, T. G. Fulmer, F. L. Holderreed, *Minieral. Processing Conferens* **46k**, 199 (1963).
156. J. Nutte, *Engng and Mining J.* **163**, 74 (1962).
157. *Mining World* **24**, 34 (1962).
158. Бюллетень ЦИИИ «Цветная металлургия» **2**, 24 (1961).
159. D. E. Pickett, *Canad. Mining* **83**, 148 (1962).
160. Н. Ф. Локонов, *Обогащение руд* **4**, 52 (1960).
161. F. Zurek, J. Kaspar, *Rudy* **8**, 217 (1960).
162. Б. И. Ревазашвили, *Цветные металлы*, № 1, 10 (1962).
163. Е. П. Попов, *Автоматическое регулирование* М., Гостехиздат, 1957.
164. N. Arbitter, E. L. Vickers, *Mining Engng* **14**, 30 (1962).
165. R. Castaing, J. Descamps, *Compt. rend.* **237**, 1220 (1953).
166. R. Castaing, J. Descamps, *J. phys. et radium* **16**, 304 (1955).
167. И. В. Боровский, Н. П. Ильин, *ДАН СССР* **106**, 654 (1956).
168. В. Н. Верцнер, А. М. Соловьев, *Опт. и спектроскопия* **5** (1), 83 (1958).
169. Н. П. Ильин, А. Н. Деев, Доклады на Совещании по рентгеновской спектроскопии, ИМЕТ АН СССР (январь 1960).
170. А. М. Соловьев, Г. Г. Дутов, Доклад на Совещании по рентгеновской спектроскопии, ИМЕТ АН СССР (январь 1960).
171. А. М. Соловьев, В. Н. Верцнер, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **24** (4), 362 (1960).
172. Н. П. Ильин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **24** (4), 367 (1960); Доклад на Всесоюзном совещании по рентгеновской спектроскопии (Ереван, сентябрь 1963).
173. Н. П. Ильин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **25** (8), 929 (1961).
174. Э. Е. Вайнштейн, *Ж. структ. хим.* **1** (3), 360 (1960).
175. И. В. Боровский, Н. П. Ильин, Л. Е. Лосева, И. Д. Марчукова, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **21**, 1451 (1957).
176. И. Н. Францевич, О. К. Теодорович, Доклады на Совещании по рентгеновской спектроскопии, ИМЕТ АН СССР (январь 1960).

177. В. А. Горохов, Т. А. Никитина, Доклады на Совещании по рентгеновской спектроскопии, ИМЕТ АН СССР (январь 1960).
 178. А. А. Явнелъ, Доклады на Совещании по рентгеновской спектроскопии, ИМЕТ АН СССР (январь 1960).
 179. А. Д. Генкин, Доклады на Совещании по рентгеновской спектроскопии ИМЕТ АН СССР (январь 1960).
 180. J. Adler, I. M. Axelrod, *Econ. Geology* **52**, 694 (1957).
 181. К. И. Нарбутт, Изв. АН СССР, сер. физ. **26**, 423 (1962).
 182. Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, ДАН СССР, **43**, 690 (1946).
 183. Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и сплавах М., Изд-во АН СССР, 1951.
 184. И. Б. Боровский, Физические основы рентгеноспектральных исследований, М., Изд-во МГУ, 1957.
 185. Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ЖЭТФ **23**, 594 (1952).
 186. Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, сер. физ. **23**, 585 (1959).
 187. Э. Г. Наджаков, Р. Л. Баринский, ДАН СССР, **129**, 1279 (1959).
 188. Э. Е. Вайнштейн, Ю. Ф. Копелев, Ж. структ. хим. **3** (4), 448 (1962); Ж. общей хим. **34**, 3667 (1964).
 189. Р. Л. Баринский, Б. А. Малюков, Изв. АН СССР, сер. физ. **28** (5), 790 (1964).
 190. А. И. Козленков, Изв. АН СССР, сер. физ. **28** (5), 885 (1964).
 191. Э. Е. Вайнштейн, Светосильная аппаратура для рентгеноспектрального анализа, М., Изд-во АН СССР, 1953.
 192. И. Б. Боровский, С. А. Дицман, В. Г. Богданов, Изв. АН СССР, сер. физ. **25** (8), 919 (1961).
 193. В. А. Батырев, В. Г. Богданов, Изв. АН СССР, сер. физ. **25** (8), 933 (1961).
 194. Р. Л. Баринский, Е. Г. Наджаков, Изв. АН СССР, сер. физ. **24** (4), 407, 415 (1960).
 195. Э. Е. Вайнштейн, Ю. Ф. Копелев, Б. И. Котляр, ДАН СССР **137** (5), 1117 (1961).
 196. Р. Л. Баринский, Ж. структ. хим. **1**, 200 (1960).
 197. Ю. Ф. Копелев, Э. Е. Вайнштейн, ДАН СССР **149**, 1360 (1963).
 198. Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 1387 (1957).
 199. Э. Е. Вайнштейн, В. И. Чирков, ДАН СССР **155** (2), 381; **157** (2), 388 (1964).
 200. Р. Г. Аккопджанов, Э. Е. Вайнштейн, Н. П. Кейер, Л. М. Кефелл, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ **5**, 616 (1964).
 201. И. Б. Боровский, К. П. Гуров и др., Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 1401 (1957).
 202. И. Б. Боровский, К. П. Гуров, ФММ **4**, 187 (1957).
 203. И. Б. Боровский, К. П. Гуров, ФММ **7**, 225 (1959).
-